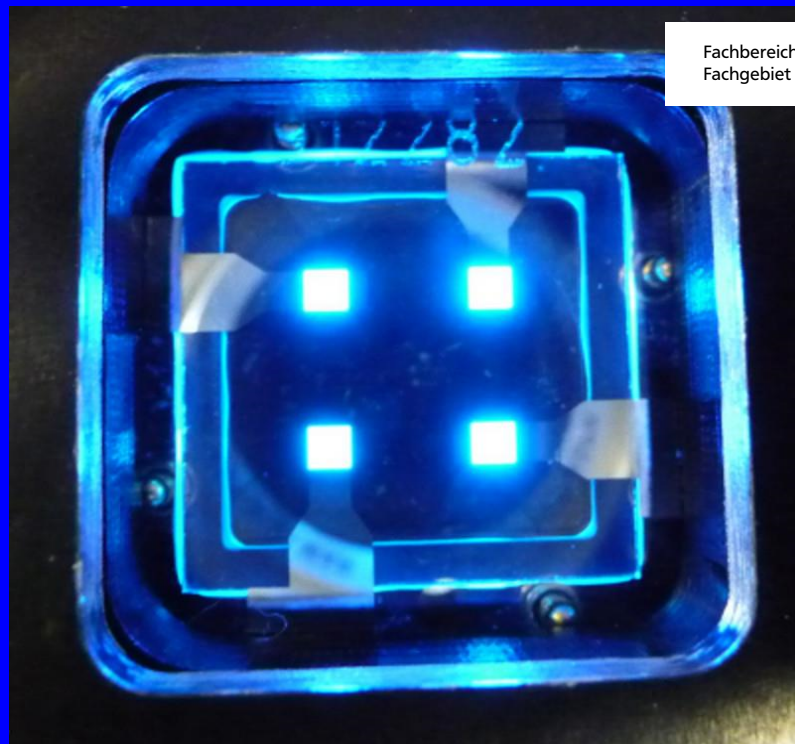

Heterokontakte organischer Leuchtdioden: Schichtdickenabhängiges Strom-Spannungsverhalten

Zur Erlangung des akademischen Grades Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)
genehmigte Dissertation von Dipl.-Ing. Maybritt Kühn aus Heppenheim
Mai 2017 — Darmstadt — D 17



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Fachbereich Materialwissenschaft
Fachgebiet Oberflächenforschung



Heterokontakte organischer Leuchtdioden: Schichtdickenabhängiges Strom-Spannungsverhalten

Genehmigte Dissertation von Dipl.-Ing. Maybritt Kühn aus Heppenheim

1. Gutachten: Prof. Dr. Wolfram Jaegermann
2. Gutachten: Prof. Dr. Wolfgang Ensinger

Tag der Einreichung: 06.02.2017

Tag der Prüfung: 28.04.2017

Darmstadt – D 17

Bitte zitieren Sie dieses Dokument als:

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-62311

URL: <http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/id/eprint/6231>

Dieses Dokument wird bereitgestellt von tuprints,

E-Publishing-Service der TU Darmstadt

<http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de>

tuprints@ulb.tu-darmstadt.de

Die Veröffentlichung steht unter folgender Creative Commons Lizenz:

Namensnennung – Keine kommerzielle Nutzung – Keine Bearbeitung 4.0 International

<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0>

Erklärung zur Dissertation

Hiermit versichere ich, die vorliegende Dissertation ohne Hilfe Dritter nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt zu haben. Alle Stellen, die aus Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht. Diese Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

Darmstadt, den 17. Mai 2017

(Maybritt Kühn)

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Motivation	3
2.1	Startpunkt der Arbeit	3
2.2	Ein Blick in die Literatur	5
2.3	Aufgabenstellung	6
3	Theoretische Grundlagen	7
3.1	Organische Halbleiter	7
3.1.1	Generelle Struktur und Klassifizierung	7
3.1.2	Eigenschaften	9
3.1.3	Die Energielücke in organischen Halbleitern	10
3.2	Organische Leuchtdioden	14
3.2.1	Aufbau und Funktionsprinzip	14
3.2.2	Strom-Spannungs-Charakteristiken	17
3.3	Kontaktbildung an Heterogrenzflächen	19
4	Apparatives und experimentelle Methoden	22
4.1	OLED-Herstellung	22
4.2	Strom-Spannungs-Messungen	25
4.3	Das Clustertool	25
4.4	Probenpräparation	27
4.4.1	Allgemeines	27
4.4.2	Quellenkalibration	28
4.5	Photoelektronenspektroskopie	30
4.5.1	Funktionsprinzip	30
4.5.2	Spektrale Charakteristika	32
4.5.3	Kalibration der Spektren	34
4.5.4	Oberflächenempfindlichkeit	34
4.5.5	Instrumentelles	34
4.5.6	Elektronische Charakterisierung organischer Halbleiter	36
4.6	Infrarotspektroskopie	45
4.6.1	Funktionsprinzip	45
4.6.2	Instrumentelles	45
4.6.3	Spektrale Charakteristika	46

I	Die schichtdickenabhängige Einsatzspannungsverschiebung	49
5	Bauteilvereinfachung	50
5.1	Entfernen des Emitters	50
5.2	Elimination weiterer dotierter Schichten	51
5.3	Austausch des Lochtransportmaterials	52
5.4	Zeitlicher Einfluss/Einfluss der Messmethode	53
5.5	Einfluss der Bedampfungsrate	54
5.6	Résumé	55
6	Materialien	57
6.1	NPB	57
6.2	ETM	60
6.3	TH-A und TH-B	61
6.4	Résumé	66
7	Orientierungseffekte in aufgedampften TH-A- und TH-B-Schichten	67
7.1	TH-A und TH-B auf Siliziumsubstraten	67
7.2	IR-Spektren und DFT-Berechnungen	68
7.3	Winkelabhängige Messungen	70
7.4	Einfluss von Molekülorientierung auf die Einsatzspannung	74
7.5	Résumé	76
8	Bestimmung der in-operando Potentialverteilung	77
8.1	Experimenteller Ansatz	78
8.2	Datenauswertung	79
8.3	Theoretische Beschreibung	85
8.3.1	Allgemeines	85
8.3.2	Herleitung der Gleichungen	86
8.3.3	Lösen der Drift-Diffusions-Gleichung	87
8.3.4	Linearisierung der $U(d)$ -Kurven	89
8.3.5	Diskussion der $\alpha(j)$ - und der $\beta(j)$ -Verläufe	90
8.4	Anwendung des theoretischen Modells auf die Messdaten	98
8.4.1	Die Injektionsschichten NPB und ETM	98
8.4.2	Die Emissionsschicht TH-B	99
8.4.3	Die Emissionsschicht TH-A	99
8.5	Erweiterung des Modells	100
8.6	Berechnete Strom-Spannungs-Kennlinien	102
8.7	Résumé	103
9	Grenzflächenuntersuchungen	105
9.1	Die Grenzfläche NPB TH-A	105
9.2	Die Grenzfläche NPB TH-B	109
9.3	Die Grenzfläche TH-A ETM	112
9.4	Die Grenzfläche TH-B ETM	116
9.5	Résumé	118

10 Weitere Bauteilmodifikationen	122
10.1 Vom bipolaren zum hole-only-Bauteil	122
10.2 Austausch des Lochtransportmaterials	124
10.3 Die Grenzfläche HTM-A TH-A	124
10.4 Résumé	127
 II Übergeordnete Betrachtungen	 129
11 Korrelation zwischen Grenzflächenanpassung und IU-Verhalten	130
11.1 Ansatz	130
11.2 Materialien	131
11.3 Mögliche Grenzflächenszenarien	133
11.4 Fall 1: Barriere „nach unten“, Bandverbiegung „nach unten“	134
11.5 Fall 2: Barriere „nach oben“, Bandverbiegung „nach unten“	136
11.6 Fall 3: Barriere „nach unten“, Bandverbiegung „nach oben“	136
11.7 Fall 4: Barriere „nach oben“, Bandverbiegung „nach oben“	140
11.8 Der Spezialfall: Die schichtdickenabhängige Einsatzspannungsverschiebung .	142
 12 Zusammenfassung	 145
 13 Ausblick	 149
 Literaturverzeichnis	 150
 Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge	 160
 Danksagung	 161
 Lebenslauf	 162

1 Einleitung

Schon lange ist bekannt, dass organische Materialien nicht nur Isolatoren sind, sondern auch halbleitende Eigenschaften aufweisen [1]. Erst im 21. Jahrhundert stellen organische Halbleiter jedoch eine bedeutende Klasse an Funktionsmaterialien dar. Neben organischen Solarzellen und organischen Feldeffekttransistoren sind organische Leuchtdioden (OLEDs) ihr wichtigstes Einsatzgebiet. Auch wenn die organische Elektronik noch eine sehr junge Technologie darstellt, begegnen uns (unbewusst) in unserem heutigen Alltag immer mehr kommerziell erhältliche Produkte. So sind beispielsweise alle Smartphones der Galaxy S- und der Galaxy Note Serie von Samsung mit einem OLED-Display ausgestattet [2, 3]. Aber auch viele andere Smartphonehersteller setzen auf die Vorteile von OLED-Displays. So punkten OLED-Displays durch einen niedrigen Stromverbrauch, hohe intrinsische Kontraste und gestochen scharfe Bilder mit hervorragender Helligkeit und tiefen Schwarzwerten. Grund hierfür ist die Tatsache, dass die Displays selbstemittierend sind und keine Hintergrundbeleuchtung mehr benötigt wird. Möglich ist damit auch ein sehr flaches Produktdesign. Des Weiteren ist die schnelle Schaltzeit und die Lambertsche Abstrahlcharakteristik einer OLED zu nennen, die ein perfektes Bild aus nahezu jedem Blickwinkel garantiert. Auch wenn LG schon 2007 den ersten kommerziell erhältlichen OLED-Fernseher mit einer Bildschirmdiagonale von 11 Zoll auf den Markt brachte, sind OLED-Fernseher in den heimischen Wohnzimmern weniger stark vertreten. Grund hierfür ist der immer noch sehr hohe Anschaffungspreis im Vergleich zu Geräten mit Flüssigkristall-Display und LED-Hintergrundbeleuchtung. Im Leuchtensektor bieten Phillips unter dem Namen *Lumiblade* bzw. Osram unter dem Namen *Orbeos* extrem dünne OLED-Lichtpaneele an. Die OLED als reine Lichtquelle steht jedoch noch am Anfang einer breiten Kommerzialisierung.

Die Grundlagenforschung zur organischen Elektronik nahm ihren Beginn 1906 als der Italiener Pochettino über die Photoleitfähigkeit eines Anthrazenkristalls berichtete [1]. Ein weiterer Meilenstein wurde erst in den 1960er Jahren von Pope et al., Helfrich und Schneider mit der Entdeckung der elektrolumineszenten Eigenschaften von Anthrazen gelegt [4, 5]. Diese Arbeiten bereiteten den Weg für die erste OLED, die von Williams und Schadt aus einem 100 μm dicken Anthrazenkristall mit strukturierten Elektroden hergestellt wurde [6]. Der große Nachteil, der eine praktische Anwendung dieser Entdeckung verhinderte, bestand in der immens großen Betriebsspannung von über 100 V. Hauptgrund hierfür war die hohe Dicke des Anthrazenkristalls sowie Probleme stabile und gut ladungsträgerinjizierende Kontakte zu applizieren. Ende der 70er Jahre konnten Heeger, MacDiarmid und Shirakawa zeigen, dass eine Dotierung auch in Polymeren möglich ist und damit chloriertes bzw. bromiertes Polyacetylen eine hohe Leitfähigkeit aufweist [7]. Im Jahre 2000 wurde die Arbeit der drei Forscher mit dem Nobelpreis für Chemie honoriert. Der Durchbruch im Bereich der organischen Elektronik gelang aber erst Tang und Van Slyke Ende der 80er Jahre. Sie waren in der Lage, dünne niedermolekulare Aufdampfschichten aus organischen Halbleitern zu präparieren und aus diesen eine OLED

herzustellen [8]. Die Betriebsspannung dieses Bauteils war mit nur 10 V deutlich geringer als die des Vorläuferbauteils aus Anthrazen.

Das breite Interesse an der OLED-Technologie hat vielschichtige Hintergründe. Neben der bereits erwähnten guten Bildqualität von OLED-Displays sei an dieser Stelle angeführt, dass unsere moderne Industriegesellschaft im heutigen Informationszeitalter eine immer größer werdende Menge an Energie benötigt, um ihren hohen Lebensstandard aufrecht zu erhalten. Unter Berücksichtigung der globalen Erwärmung und der Knappheit fossiler Brennstoffe, können OLEDs durch ihren geringen Stromverbrauch einen Beitrag zur Minimierung des täglichen Energiebedarfs leisten. Des Weiteren sei die Produktion organischer Bauteile angesprochen. Hinsichtlich der Verarbeitung sind organische Halbleiter ihren anorganischen Pendanten überlegen. Bedarf beispielsweise die Herstellung von Siliziumwafern einen aufwendigen und damit teuren Aufreinigungsprozess mit anschließender Kristallzucht, können organische Halbleiter mittels kosten- und energieeffizienten Techniken, wie thermischem Verdampfen, Spincoating oder Druckprozessen aufgebracht werden. Die genannten Applikationsmethoden bieten damit die Möglichkeit kontinuierliche Prozesse wie roll-to-roll Verfahren zu nutzen, um eine preisgünstige und einfache Bauteilherstellung zu erreichen. Da die Dicken organischer Halbleiterschichten maximal wenige 100 nm betragen, wird stets nur eine geringe und damit ressourcenschonende Materialmenge benötigt. Im Vergleich zu anorganischen Halbleitern spielen epitaktische Prozesse eine vermutlich weniger wichtige Rolle. Diese Tatsache und die extrem niedrigen Schichtdicken ermöglichen damit den Einsatz flexibler Substrate wie beispielsweise Kunststofffolien [9]. Ebenfalls können transparente Bauteile hergestellt werden [10, 11]. So ist beispielsweise die Beschichtung von Fensterscheiben mit durchsichtigen OLEDs denkbar.

Nicht zuletzt die Variationsbreite der physikalischen Eigenschaften organischer Halbleiter macht den besonderen Reiz dieser Materialklasse aus. Heutzutage gibt es bereits eine große Zahl ungesättigter Kohlenwasserstoffverbindungen und es werden kontinuierlich neue Verbindungen synthetisiert. Die Eigenschaften organischer Halbleiter lassen sich einfach verändern, beispielsweise durch Modifikation oder Hinzufügen von Seitengruppen. Somit bietet das Maßschneidern von Eigenschaften ein großes Potential bei der Bauteilherstellung. Hierbei ist jedoch zu bedenken, dass eine OLED stets aus mehreren funktionalen Schichten besteht. Selbst wenn nun die Eigenschaften wie beispielsweise das Ionisationspotential oder die Lage des Ferminiveaus in der Energielücke der einzelnen Materialien bekannt sind, ist am Ende stets das Zusammenspiel der Materialien im Mehrschichtstapel für die Bauteilperformance relevant. So ist es nicht selten, dass die Kombination bestimmter Materialien zu unerwarteten Effekten im Bauteilbetrieb führt. Mit einem solchen unerwarteten Verhalten in den Strom-Spannungs-Kennlinien von OLEDs befasst sich diese Arbeit. Hierbei handelt es sich um die schichtdickenabhängige Verschiebung der Einsatzspannung, die ausführlich im nächsten Kapitel (Kapitel 2) besprochen wird. Somit wird verständlich, dass die OLED-Forschung neben Lebensdauer- und Effizienzsteigerung der Bauteile ein Verständnis der Struktur-Eigenschaftskorrelation anstrebt. Hiermit ist gemeint, dass sich aus der chemischen Struktur der Materialien ihre physikalischen Eigenschaften und daraus wiederum das ganze Bauteilverhalten vorhersagen lassen.

2 Motivation

2.1 Startpunkt der Arbeit

Die vorliegende Arbeit wurde in Kooperation mit der Abteilung „OLED Physics & Applications“ der Merck KGaA in Darmstadt angefertigt. Die Merck KGaA bietet mit ihrer Produktserie *livilux* ein breites Portfolio an OLED-Materialien für Aufdampf- sowie auch Druckprozesse an. Mit der millionenschweren Investition in eine neue OLED-Produktionsanlage im Jahre 2015 will Merck zu den führenden OLED-Materialianbietern bis 2018 werden [12].

Alle von Merck neu entwickelten Materialien werden von der Abteilung „OLED Physics & Applications“ charakterisiert sowie auf ihre Tauglichkeit für die Anwendung in OLEDs hin getestet. Hierzu werden Testbauteile hergestellt, die einem umfangreichen Untersuchungszyklus unterzogen werden. Neben der Strom-Spannungs(IU)-Kennlinie werden Leistungseffizienz, Stromeffizienz und externe Quantenausbeute (EQE) in Abhängigkeit der Leuchtdichte ermittelt. Des Weiteren werden Lebensdaueruntersuchungen durchgeführt. Von Interesse ist jedoch nicht nur die Evaluation von Einzelmaterialien sondern auch die Beurteilung von Materialkombinationen und Schichtaufbauten. Hierbei wurde bei einigen Mehrschicht-OLEDs beobachtet, dass die Variation der Dicke einer bestimmten Schicht zu einer drastischen Veränderung der Einsatzspannung führt. Der Großteil der Bauteile zeigt dagegen keine Beeinflussung der Einsatzspannung bei Schichtdickenvariation. Der beschriebene Effekt lässt sich besonders eindrucksvoll mit Hilfe zweier OLEDs verdeutlichen, deren Aufbau sich lediglich in der Emissionsschicht unterscheidet. Der entsprechende Schichtstapel ist Abbildung 2.1 zu entnehmen. In beiden Fällen enthält die Emissionsschicht 10 % eines bestimmten, grün emittierenden Triplettemitters (TEG¹), der jeweils in eine andere Matrix eingebettet ist. Als Wirtsmaterialien werden hierfür zwei Isomere verwendet, die im Folgenden mit TH-A bzw. TH-B bezeichnet werden². Enthält nun die Emissionsschicht TH-A, so führt eine Schichtdickenerhöhung der Emissionsschicht zu einer Verschiebung der Einsatzspannung zu größeren Werten. Bei einer Schichtdickenvariation von 10 nm auf 50 nm beträgt die Veränderung der Einsatzspannung 2 V. Die entsprechenden Strom-Spannungs-Kennlinien sind in Abbildung 2.1 a dargestellt. Hierbei ist zu beachten, dass nicht der Strom I , sondern im Folgenden immer die Stromdichte j in logarithmischer Darstellung über der angelegten Spannung U aufgetragen ist. Somit können die Kennlinien unabhängig von der Bauteilfläche miteinander verglichen werden. In dieser logarithmischen Darstellung wird der Spannungswert, bei dem ein plötzlicher steiler Anstieg der Stromdichte zu beobachten ist, als Einsatzspannung bezeichnet.

¹ TEG=Triplettemitter grün

² TH=Tripletthost; Beide Materialien wurden von Merck synthetisiert. Aus Geheimhaltungsgründen dürfen die eigentlichen Materialbezeichnungen hier nicht genannt werden. Nähere Informationen zu den Isomeren ist in Kapitel 6.3 zu finden.

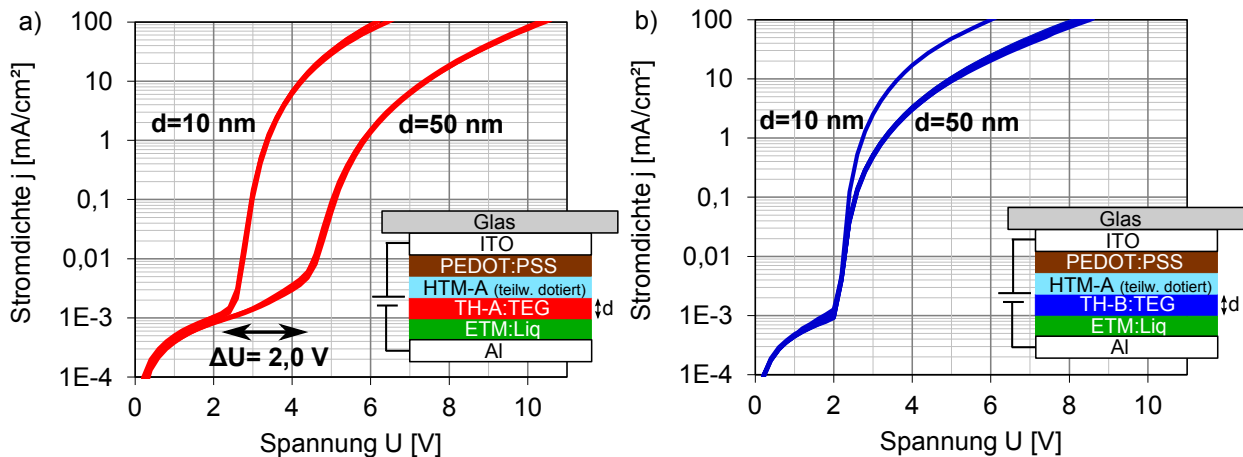


Abbildung 2.1: Strom-Spannungs-Kennlinien von OLED-Bauteilen, die a) das Isomer TH-A bzw. b) das Isomer TH-B als Wirtsmaterial in der Emissionsschicht enthalten. Wird die Dicke der Emissionsschicht von 10 nm auf 50 nm variiert, so ist im Fall der Bauteile mit TH-A eine drastische Verschiebung der Einsatzspannung zu höheren Werten zu beobachten. Ist dagegen TH-B in der Emissionsschicht enthalten, bleibt der Wert der Einsatzspannung von der Schichtdicke unbeeinflusst.

Wird dagegen das Isomer TH-B als Matrixmaterial verwendet, führt eine Schichtdickenänderung der Emissionsschicht von ebenfalls 10 nm auf 50 nm zu keiner Beeinflussung der Einsatzspannung. Die dazugehörigen IU-Kennlinien sind in Abbildung 2.1 b gezeigt. Hierbei sind Kennlinien von 8 Bauteilen bzw. im Fall der OLEDs, die TH-A enthalten, von 7 Bauteilen dargestellt. Damit ist gezeigt, dass das Auftreten bzw. das Nicht-Auftreten der schichtdickenabhängigen Einsatzspannungsverschiebung bei beiden OLED-Typen reproduzierbar ist. Weiterhin ist in Abbildung 2.1 neben den Kennlinien der Aufbau der beiden OLEDs schematisch dargestellt: Als Elektroden wurden eine 50 nm dicke Indium-Zinn-Oxid- (ITO) bzw. eine 100 nm dicke Aluminiumschicht verwendet. Auf die ITO-Anode wurde eine 20 nm dicke Poly(3,4-ethyldioxythiophen)polystyrensulfonat- (PEDOT:PSS) Schicht aufgebracht. Diese verbessert die Lochinjektion durch Reduktion der Energiebarriere [13, 14]. Hierauf folgt eine 20 nm dicke Lochinjektionsschicht, die aus p-dotiertem HTM-A besteht. Als Dotant wurde ein kommerziell erhältliches Dotiermaterial mit einer Dotierkonzentration von 3 % verwendet. HTM-A ist ein von Merck synthetisiertes Lochtransportmaterial. Weitere 40 nm reines HTM-A dienen als Lochtransportschicht. Für die Elektroneninjektion bzw. den Elektronentransport wurde eine 40 nm dicke Schicht bestehend aus Lithiumchinolat (Liq) und einem merck eigenen Elektronentransportmaterial (ETM) eingesetzt (Mischungsverhältnis 1:1).

Bei Betrachtung der gezeigten Kennlinien stellt sich die Frage nach dem Grund für die beobachtete Einsatzspannungsverschiebung im Fall von TH-A. Dies sollte auch im Hinblick auf die Tatsache betrachtet werden, dass bei sonst identischem Aufbau der OLEDs die Verwendung von zwei Isomeren in der Emissionsschicht zu einem solch unterschiedlichen Strom-Spannungsverhalten führt wie es in Abbildung 2.1 gezeigt ist. Im nachfolgenden Abschnitt wird in einem ersten Schritt ein Literaturüberblick zum Thema der Einsatzspannungsverschiebung gegeben.

2.2 Ein Blick in die Literatur

Im Rahmen dieser Arbeit wurde zunächst eine ausführliche Literaturrecherche durchgeführt. Hierbei zeigte sich, dass das Phänomen der schichtdickenabhängigen Einsatzspannungsverschiebung nur bei einer einzigen Veröffentlichung als Randaspekt erwähnt wurde. Im Jahre 2003 untersuchten Pfeiffer et al. [15] eine Serie von OLEDs mit folgendem Aufbau: ITO/TDATA:F₄TCNQ (100 nm, 2 mol%)/TPD(variiierende Dicke)/Alq₃(65 nm)/LiF(0,5 nm)/Al³. Wurde die Dicke der TPD-Schicht von 5 nm auf 20 nm erhöht, so konnte eine Einsatzspannungsverschiebung von 1 V beobachtet werden. Aus den Ionisationspotentialen von TDATA (allerdings undotiert) und TPD schätzten sie eine Lochinjektionsbarriere von rund 300 eV ab und nahmen an, dass diese Barriere zu einer feldabhängigen Injektion führe und damit verantwortlich für die Einsatzspannungsverschiebung sei. Eine explizite Bestimmung der Injektionsbarriere mittels eines Photoemissionsgrenzflächenexperiments bzw. auch eine Überprüfung der Injektionsbarriere als wahre Ursache für die Spannungsverschiebung im Fall der Schichtdickenvariation hat bisher nicht stattgefunden.

Dagegen ist bekannt, dass der Absolutwert der Einsatzspannung bei einer bestimmten OLED mit festen Schichtdicken stark von der Injektionsbarriere abhängt [16, 17]. So wurden beispielsweise von Parker et al. Einschichtbauteile mit MEH-PPV (Poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenvinyl]) und einer Gold-Kathode hergestellt, bei denen verschiedene Anodenmaterialien (ITO, Silber bzw. Chrom) verwendet wurden [17]. Die drei Anodenmaterialien unterscheiden sich in ihrer Austrittsarbeit, wodurch sich die Lochinjektionsbarriere in die organische Halbleiterschicht ändert. Es konnte gezeigt werden, dass sich mit zunehmender Barrierenhöhe die Einsatzspannung zu höheren Werten verschiebt. Als Grund hierfür wird in der Publikation angegeben, dass ein höheres elektrisches Feld in der Organik-Schicht benötigt werde, bevor die Injektionsbarriere dünn genug sei, um durchtunnelt werden zu können.

Nicht nur die Injektionsbarriere, sondern auch eine mögliche Grenzflächenladung kann die Einsatzspannung beeinflussen. Paasch et. al. untersuchten mit Hilfe einer Simulationsstudie den Einfluss einer positiven Ladung nahe der Anode bzw. der Kathode auf das Strom-Spannungsverhalten einer Einschicht-OLED [18]. Als organische Schicht wurden 200 nm eines schwach p-dotierten Materials gewählt. Die positive Flächenladung wurde 5 nm von der jeweiligen Elektrode entfernt positioniert. Befindet sich die Ladung nahe der Kathode steigt mit zunehmender Ladungsträgerdichte der Wert der Einsatzspannung an. Die positive Flächenladung führt zu einer Verarmung der Lochkonzentration nahe ihrer Position. Es wirkt ein zusätzliches elektrisches Feld zwischen Flächenladung und Kathode, das mit zunehmender Spannung ansteigt und damit die Kathodenbarriere erhöht. Wird dagegen die Ladung nahe der Anode positioniert, bleibt die Einsatzspannung konstant und es kommt mit zunehmender Ladungsträgerdichte zu einer Abflachung der Kennlinien bei hohen Stromdichten. Die Existenz solcher Grenzflächenladungen konnten Berleb et al. mittels Kapazitäts-Spannungsmessungen bei unterschiedlichen Bias-Spannungen innerhalb des von ihnen verwendeten Modells zeigen [19].

³ TDATA = 4,4',4''tris-N,N-diphenyl-amino-triphenylamin, F₄TCNQ = 2,3,5,6-Tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethan, TPD = N,N'-Bis(3-methylphenyl)-N,N'-diphenylbenzidin, Alq₃ = Tris-(8-hydroxyquinoline)aluminum, LiF = Lithiumfluorid

2.3 Aufgabenstellung

Bei der Literaturrecherche wurde nur eine vage Hypothese über den Grund der Einsatzspannungsverschiebung gefunden. Diese Hypothese wurde bisher jedoch nicht näher überprüft. Ziel dieser Arbeit ist es daher den Effekt der schichtdickenabhängigen Einsatzspannungsverschiebung eingehend zu untersuchen. Hierbei soll herausgearbeitet werden, welche Ursachen den schichtdickenabhängigen Effekt bedingen.

Ausgangspunkt der Untersuchungen in dieser Arbeit sind die in Abschnitt 2.1 gezeigten OLEDs, bei denen bei Verwendung des Isomers TH-A in der Emissionsschicht die Einsatzspannungsverschiebung auftritt und im Fall des anderen Isomers TH-B in der Emissionsschicht die Einsatzspannung im Fall einer Schichtdickenvariation unverändert bleibt. Ausgehend von diesen OLEDs sollen zunächst vereinfachte Modellbauteile entwickelt werden, die in einem Fall die Einsatzspannungsverschiebung zeigen bzw. im anderen Fall diese nicht zeigen. Alle weiteren Untersuchungen sollen dann an diesen Modellbauteilen vorgenommen werden. Hierbei sollen vor allem Grenzflächenphänomene betrachtet werden, da der Literaturüberblick gezeigt hat, dass Effekte an der Grenzfläche, wie die Injektionsbarriere oder eine mögliche Grenzflächenladung, zumindest einen Einfluss auf den Absolutwert der Einsatzspannung haben. Ein besonderes Augenmerk liegt jedoch auf der Untersuchung der energetischen Anpassung an den loch- bzw. elektroneninjizierenden Grenzflächen der TH-A- bzw. TH-B-Emissionsschicht. Hier ist zu überprüfen, ob an den TH-A-Grenzflächen wirklich im Vergleich zu den TH-B-Grenzflächen deutlich größere Injektionsbarrieren vorliegen. Hierzu werden Grenzflächenuntersuchungen mit Hilfe von Photoelektronenspektroskopie durchgeführt. Falls eine Injektionsbarriere vorliegen sollte, muss festgestellt werden, ob die Barriere wirklich den Auslöser für die Einsatzspannungsverschiebung darstellt.

Die Ergebnisse dieser Arbeit sind in zwei Abschnitte gegliedert, wobei sich Teil I mit dem Phänomen der schichtdickenabhängigen Einsatzspannung befasst und Teil II einen übergeordneten Charakter hat. Ein inhaltlicher Überblick bzw. eine Einführung wird zu Beginn des jeweiligen Teils auf Seite 49 (Teil I) und auf Seite 129 (Teil II) gegeben. Bevor allerdings die Ergebnisse präsentiert werden, sind in Kapitel 3 die für das Verständnis der Arbeit notwendigen theoretischen Grundlagen sowie in Kapitel 4 die experimentellen Methoden erläutert.

3 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die zum Verständnis der Arbeit nötigen theoretischen Grundlagen erläutert. Zu Beginn werden die Materialklasse der organischen Halbleiter und ihre Eigenschaften näher besprochen. Ein Augenmerk wird hierbei auf die verschiedenen Energielücken eines organischen Halbleiters und ihre experimentelle Bestimmung gelegt. Der letzte Teil befasst sich mit der Bauteilanwendung organischer Halbleiter in Form von OLEDs. Danach wird auf die Kontaktbildung an Organik-Organik-Heterogrenzflächen eingegangen.

3.1 Organische Halbleiter

3.1.1 Generelle Struktur und Klassifizierung

Organische Materialien sind in erster Linie Isolatoren, da ihre Energielücke zwischen HOMO (highest occupied molecular orbital) und LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) im Allgemeinen mehr als 3 eV beträgt. Halbleitende Eigenschaften treten jedoch bei denjenigen Verbindungen auf, die über ein ausgedehntes π -Elektronensystem verfügen. Grund hierfür ist die sp^2 -Hybridisierung des Kohlenstoffs. Kohlenstoff besitzt die Elektronenkonfiguration $1s^2 2s^2 2p^2$. Im Fall der sp^2 -Hybridisierung bilden sich jedoch aus Gründen der Energieminimierung aus einem s-Orbital und zwei p-Orbitalen der L-Schale drei entartete Orbitale. Diese neuen Orbitale ergeben sich als Linearkombination von s-, p_x - und p_y -Orbital. Die sogenannten sp^2 -Hybridorbitale liegen in einer Ebene mit einem Bindungswinkel von 120° . Das nicht hybridisierte p_z -Orbital steht senkrecht zu dieser Ebene.

In Abbildung 3.1 ist die Bindungssituation im einfachsten organischen Molekül mit π -Elektronensystem, dem Ethen (C_2H_4), gezeigt. Zwischen den beiden Kohlenstoffatomen bildet sich aus zwei sp^2 -Hybridorbitalen eine σ -Bindung aus. Auf Grund der starken Orbitalüberlappung kommt es zu einer ausgeprägten Aufspaltung in ein bindendes σ - und ein antibindendes σ^* -Orbital und in Folge dessen zu einer starken Lokalisierung der Elektronen. Die C-H-Bindungen ergeben sich aus der Überlappung vom 1s-Orbital des Wasserstoffs und einem sp^2 -Hybridorbital des Kohlenstoffs. Auch hierbei handelt es sich um stark lokalisierte σ -Bindungen. Damit ist das Grundgerüst des Moleküls aus σ -Bindungen ausgebildet. Die Überlappung der beiden p_z -Orbitale des Kohlenstoffs führt zu einer zusätzlichen Bindung, der sogenannten π -Bindung. Da die p_z -Überlappung deutlich schwächer ausgeprägt ist als im Fall der σ -Bindung, sind das sich ausbildende bindende π - und das antibindende π^* -Orbital weniger stark aufgespalten. Das π - bzw. π^* -Orbital bilden HOMO bzw. LUMO des Moleküls. In Folge dieser schwächeren π -Bindung reduziert sich die Energielücke auf 1,5-3 eV, was entscheidend für die halbleitenden Eigenschaften organischer Verbindungen ist [20]. Damit ist eine Absorption und Emission von Licht im sichtbaren Bereich möglich [21].

Die Ausbildung eines delokalisierten π -Elektronensystems lässt sich gut am Beispiel von Benzol (C_6H_6) verdeutlichen. Das Grundgerüst des Moleküls besteht aus σ -Bindungen. Die p_z -Orbitale stehen senkrecht auf der Molekülebene. Es bilden sich π -Bindungen und damit eine delokalisierte Elektronendichte oberhalb und unterhalb der Molekülebene aus. Somit können die Elektronen im HOMO keinem der 6-C-Atome mehr zugeordnet werden. Die Größe des π -Elektronensystems beeinflusst wiederum die Größe der Energielücke.

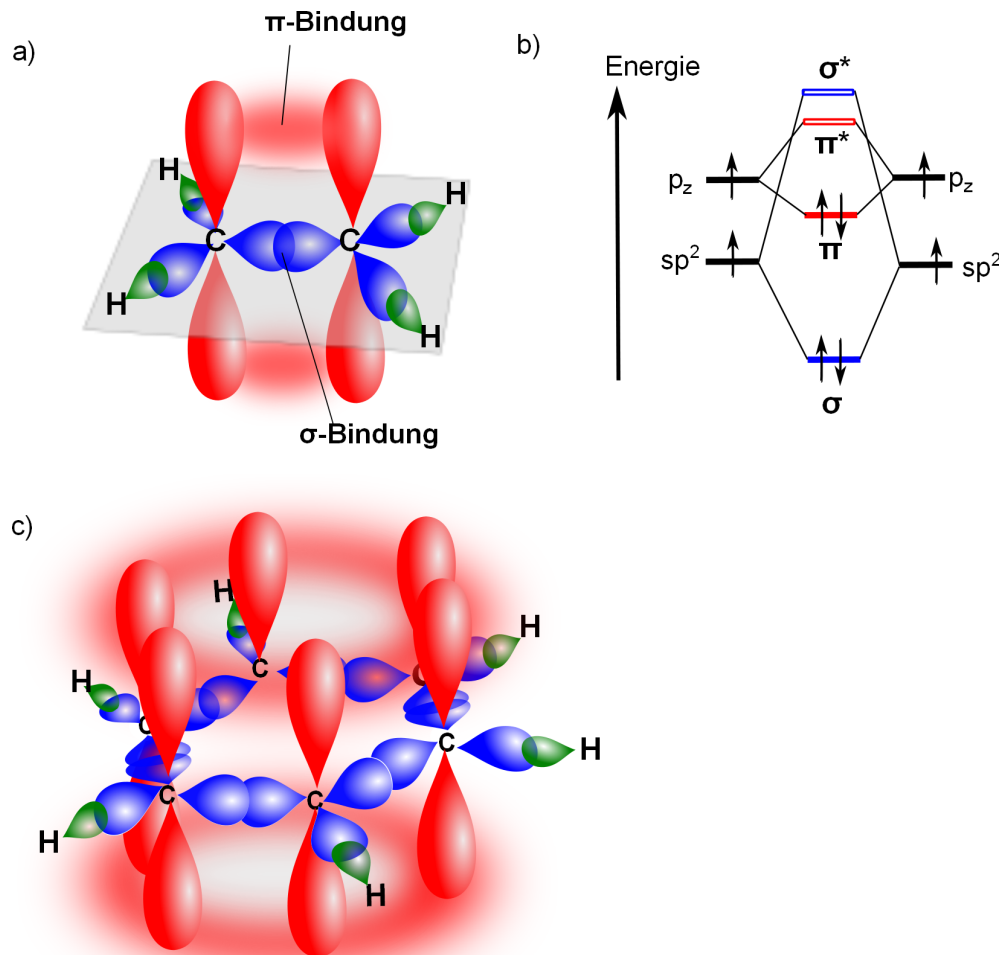


Abbildung 3.1: a) Schematische Darstellung der Atomorbitale von Ethen. Es bilden sich neben σ -Bindungen auch eine π -Bindung mit einer Ladungsdichte oberhalb und unterhalb der Molekülebene. b) Schematische Darstellung der bindenden und antibindenden Zustände in Ethen. (Abbildung nach [22]) c) Darstellung der Atomorbitale von Benzol. Das delokalisierte π -Elektronensystem ist als rote weichgezeichnete Wolke dargestellt.

Nachdem nun definiert wurde, welche strukturelle Eigenschaft die Klasse der organischen Halbleiter auszeichnet, soll im Folgenden eine knappe Einteilung erfolgen. Generell ist es möglich bei organischen Halbleitern zwischen *kleinen Molekülen* und *Polymeren* zu unterscheiden. Während kleine Moleküle Molmassen von einigen wenigen 100 g/mol besitzen, weisen Polymere Molmassen von mehreren 10000 g/mol auf. Die Unterscheidung in die beiden Kategorien für die Anwendung in der organischen Elektronik erfolgt jedoch weniger nach ihren physikalischen Eigenschaften als vielmehr nach der Präparationsweise. Kleine Moleküle werden typischerweise im Vakuum durch thermisches Verdampfen abgeschieden. Dünne Polymerschichten können auf diese Weise nicht prozessiert werden.

Diese werden aus Lösung, beispielsweise durch Spin-Coating oder Verdrucken, hergestellt.

3.1.2 Eigenschaften

Organische Halbleiterschichten können in kristalliner Form vorliegen, wobei zwischen den einzelnen Molekülen im Kristall nur schwache van-der-Waals-Bindungen existieren. Als Konsequenz der schwachen Wechselwirkungen ist die Aufspaltung der molekularen Zustände beim Übergang zum Kristall gering. Es können sich zwar Leitungs- und Valenzband ausbilden, die jedoch mit 4-300 meV eine verhältnismäßig schmale Bandbreite aufweisen [23]. Im Vergleich dazu besitzen die anorganischen Halbleiter Bandbreiten zwischen 2-8 eV [23]. Die geringe Bandbreite und damit die große effektive Masse der Valenzelektronen in organischen Halbleiterkristallen verhindert die Ausbildung von quasi-freien Elektronenwellen. Die Delokalisierung der π -Elektronen bleibt weitgehend auf ein Molekül beschränkt, wodurch das klassische Bändermodell zur Beschreibung des Ladungstransports in organischen Halbleitern versagt.

Typischerweise bilden organische Halbleiter amorphe Schichten. Die hier fehlende Translationssymmetrie verhindert die Ausbildung von Blochwellen, wodurch die lokalisierten Zustände der einzelnen Moleküle bestehen bleiben. Auf Grund der vorliegenden Unordnung in amorphen Schichten ist die Umgebung und damit auch die Polarisierbarkeit für verschiedene Moleküle unterschiedlich. Dies führt dazu, dass eine statistische Verteilung der HOMO- und LUMO-Energien vorliegt. Zu ihrer Beschreibung wird meist eine Gauß-Verteilung angenommen [23, 24].

Der Ladungstransport in organischen Halbleiterschichten wird durch das sogenannte „Hopping-Modell“ beschrieben [25]: Ein Ladungsträger hüpft von einem auf das andere Molekül, wobei er hierbei die vorhandene Potentialbarriere thermisch überwinden muss. Auf diese Weise werden Ladungsträgerbeweglichkeiten von 10^{-6} bis $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ erreicht. Diese Werte sind um mehrere Größenordnungen kleiner als für anorganische Halbleiter. So beträgt beispielsweise die Beweglichkeit in kristallinem Silizium $1340 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [26].

Aus der Größe der Energielücke E_G ist es möglich, die Konzentration der intrinsischen Ladungsträger n in organischen Halbleiterschichten abzuschätzen. Hierfür gilt unter Adaption des anorganischen Modells näherungsweise:

$$n = N_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_G}{2k_B T}\right) \quad (3.1)$$

T gibt die Temperatur und k_B die Boltzmannkonstante an. Bei einer Energielücke von 2,5 eV und einer effektiven Zustandsdichte N_0 von 10^{21} 1/cm^3 ergibt sich eine Ladungsträgerdichte von rund $0,7 \text{ 1/cm}^3$. Damit ist die intrinsische Ladungsträgerdichte in organischen Halbleitern extrem klein. Durch elektrochemisches Dotieren ist es jedoch möglich, die Ladungsträgerdichte zu erhöhen [27].

3.1.3 Die Energielücke in organischen Halbleitern

Kann bei anorganischen Halbleitern für jedes Material ein charakteristischer Wert für die Größe der Bandlücke bestimmt werden, so ist die Angabe einer Größe der Energielücke von organischen Halbleitern deutlich komplexer. Grund hierfür sind nicht zu vernachlässigende Polarisations- und Relaxationseffekte, die beim Einbringen von Überschussladung in das System stattfinden und damit die Größe der Energielücke beeinflussen. Es können generell vier Lücken unterschieden werden, die im Folgenden nacheinander besprochen werden. Es gibt die adiabatische Lücke, die Photoemissionslücke, die Transportlücke und die optische Lücke.

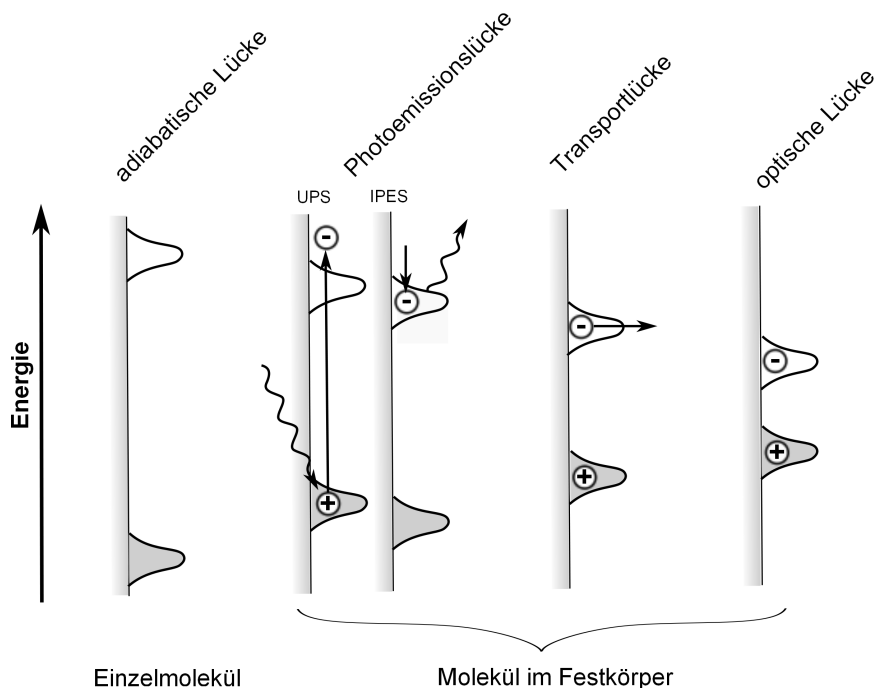


Abbildung 3.2: Graphische Veranschaulichung der vier verschiedenen Energielücken eines organischen Halbleiters.

Wie in Abbildung 3.2 verdeutlicht, ist die **adiabatische Lücke** die größte Lücke. Hierbei handelt es sich um die intrinsische Energielücke in einer thermodynamischen Näherung für ein nicht ionisiertes Molekül im Vakuum, deren Größe experimentell nicht bestimmt werden kann.

Eine typische Methode zur Ermittlung des HOMO-LUMO Abstandes organischer Halbleiter sind kombinierte UPS-/IPES-Messungen (Ultraviolett- und Inverse-Photoelektronenspektroskopie) an präparierten Schichten. Der hieraus erhaltene Energielückenwert wird als **Photoemissionslücke** bezeichnet. Dieser Wert ist kleiner als die adiabatische Lücke des Einzelmoleküls, da in Folge des Messprozesses geladene Zustände entstehen, die durch Polarisations- und Relaxationseffekte der Umgebung im Festkörper stabilisiert werden können. Im Fall der inversen Photoelektronenspektroskopie wird zur Charakterisierung der unbesetzten Zustände die Probe mit Elektronen bestrahlt. Die Elektronen wechselwirken mit dem spektroskopierten Festkörper und geben ihre Energie in Form von Photonen ab, die das Messsignal darstellen. Ein umgekehrter Prozess findet bei der

Photoelektronenspektroskopie statt. Hier werden Elektronen durch Bestrahlung mit Licht aus dem Festkörper entfernt und energiedispersiv detektiert. Als Reaktion auf die eingebrachte Ladung im Zuge der Messung finden Polarisationsprozesse verschiedener Art und Geschwindigkeit statt [23, 28]:

Bei der *elektronischen Polarisation* kommt es zu einer Verzerrung der Elektronenwolke der Moleküle. Hierbei handelt es sich um den schnellsten Prozess, der im Rahmen von 10^{-16} s abläuft und den größten Beitrag zur Polarisation von über 1 eV hat.

Auf Grund der eingebrachten Ladung nehmen die Moleküle eine neue Gleichgewichtskonfiguration ein. So ändern sich beispielsweise Bindungsabstände. Hierbei wird von *molekularer Relaxation* gesprochen. Dieser Prozess findet nach ca. 10^{-14} s statt und führt zu einem energetischen Beitrag von 200 meV.

Die *Gitterrelaxation* ist der langsamste Prozess. Die vollständige Verzerrung des Molekülgitters in Folge der Ladung und der relaxierten Moleküle findet im Rahmen von 10^{-12} bis 10^{-13} s statt und führt nur zu einer geringen energetischen Veränderung von rund 10 meV.

Der Photoionisationsprozess findet im zeitlichen Bereich von 10^{-14} s statt. Somit ist er langsamer als die elektronische Polarisation, jedoch schneller als die Gitterrelaxation. Damit sind nur die Beiträge der elektronischen Polarisation in den mit Photoemission ermittelten Energiewerten enthalten. Inwiefern molekulare Relaxation in das Ergebnis mit einfließt, lässt sich schwer sagen, da beide Prozesse etwa gleich schnell sind. Damit lässt sich festhalten, dass die Photoemissionslücke deutlich über 1 eV kleiner als die adiabatische Lücke ist.

Die **Transportlücke** beschreibt die energetische Differenz zwischen den Niveaus, auf denen der Ladungstransport stattfindet. Da Transport ein langsamer Prozess im Rahmen von 10^{-12} s darstellt, müssen bei Betrachtung der Transportlücke alle drei beschriebenen Relaxationsphänomene mitberücksichtigt werden. Damit ist die Transportlücke die Differenz zwischen der Energie des vollständig relaxierten positiven Polarons und dem vollständig relaxierten negativen Polaron. Bei einem Polaron handelt es sich um ein Quasiteilchen. Es bezeichnet einen Ladungsträger im organischen Festkörper gekoppelt an die dadurch verursachte Molekulpolarisation. Da jedoch der energetische Beitrag der Gitterrelaxation fast vernachlässigbar klein ist, scheint auf den ersten Blick kein Unterschied in der Größe von Photoemissions- und Transportlücke zu bestehen. Hierbei ist allerdings zu beachten, dass die Photoelektronenspektroskopie eine oberflächensensitive Methode darstellt, Transport dagegen im Volumen stattfindet. Die Polarisation ist im Volumen stärker ausgeprägt als an der Oberfläche. Damit wird mit den kombinierten UPS-/IPES-Messungen nur die Oberflächentransportlücke bestimmt, die ca 300 bis 600 meV größer als die eigentliche Transportlücke ist [28, 29].

Die **optische Lücke**, die kleinste aller Energielücken, lässt sich über Absorptionsmessungen bestimmen. Sie entspricht der Bildung eines Frenkel-Exzitons, bei dem Elektron und Loch sich auf demselben Molekül befinden, bzw. der Bildung eines Charge Transfer-Exzitons, bei dem Elektron und Loch auf zwei benachbarten Molekülen sitzen. Es handelt sich hierbei also um einen neutralen Zustand, bei dem eine Coulombwechselwirkung zwischen Elektron und Loch besteht. Im Fall anorganischer Halbleiter kann der Unter-

schied zwischen Transportlücke und optischer Lücke auf Grund der geringen Bindungsenergie des Mott-Wannier-Exzitons vernachlässigt werden. Für organische Halbleiter gilt dies jedoch nicht [30]. Die niedrigen Dielektrizitätskonstanten organischer Halbleiter (typischerweise $\epsilon=3$ [31]) und die starke Lokalisation der Ladungsträger in Folge der schwachen intermolekularen Wechselwirkung führen zu hohen Exzitonenbindungsenergien. Djurovich et al. [32] sowie Mankel [33] konnten eine Relation zwischen der Größe der Energielücke und der Exzitonenbindungsenergie feststellen. Hierzu trugen sie die Energie der Photoemissionslücke über der Größe der optischen Lücke für eine Vielzahl organischer Halbleitermaterialien auf. Es zeigte sich ein linearer Zusammenhang, wobei die Steigung der Ausgleichsgeraden 1,39 bzw. 1,17 betrug. Dies bedeutet, dass mit zunehmender Lückengröße auch die Exzitonenbindungsenergie steigt. In beiden Fällen wurde die Exzitonenbindungsenergie als Differenz zwischen optischer Lücke und der mittels kombinierter UPS-/IPES-Messung bestimmten Lücke ermittelt. Es gibt allerdings nun mehrere Möglichkeiten, wie die Lückengröße aus den jeweiligen Spektren extrahiert wurde. Mankel verwendete jeweils den energetischen Abstand zwischen HOMO-Maximum und LUMO-Maximum für die UPS-/IPES-Lücke sowie das Maximum der niederenergetischen Absorption im Fall der optischen Lücke. Die Bestimmung der UPS-/IPES-Lücke an Hand der Maxima-Positionen geht auf eine Arbeit von Schmechel zurück [25]. Hierbei leitet er her, dass sich das Transportniveau im Fall eines unbesetzten Orbitals ca. 100 meV unterhalb des Zustandsdichtemaximums befindet. Hierzu definiert er zunächst eine differentielle Leitfähigkeit $\sigma'(E)$, deren Schwerpunkt die energetische Position des Transportniveaus darstellt. Zur Bestimmung von $\sigma'(E)$ wird eine gaußförmige Zustandsdichteverteilung $D(E)$ angenommen. Die Multiplikation von $D(E)$ mit der Fermiverteilung führt zur differentiellen Ladungsträgerdichte $n'(E)$. Unter Verwendung der Beweglichkeit $\mu(E)$ lässt sich die differentielle Leitfähigkeit bestimmen ($\sigma'(E) = e \cdot n'(E) \cdot \mu(E)$).

Djurovich et al. [32] hingegen bestimmten die optische Lücke aus der niederenergetischen Absorptionskante. Im Fall der Photoemissionsspektren weisen sie darauf hin, dass in der Literatur keine Einigkeit in der Art der HOMO- und LUMO-Bestimmung besteht, weshalb sowohl Werte aus Verwendung der Einsatzkante als auch des Maximum in ihrer Arbeit einfließen.

Diese verschiedenartige Auswertung der Spektren führt dazu, dass Mankel einen deutlich größeren y-Achsenabschnitt der Ausgleichsgeraden als Djurovich erhält. Unabhängig welches Vorgehen gewählt wird, bietet eine solche lineare Relation die Möglichkeit, aus den leicht zugänglichen Absorptionsspektren die Größe der Photoemissionslücke zu berechnen. Hintergrund hiervon ist die Tatsache, dass IPES-Messungen nicht nur zeitaufwendig und komplex sind, sondern oftmals auf Grund von Strahlungsschäden an der Probe nicht zu belastbaren Spektren führen [34]. Somit kann bei Kenntnis der HOMO-Lage auch die LUMO-Lage mit einer deutlich besseren Genauigkeit angegeben werden als es meist in der Literatur gemacht wird, wenn IPES-Daten fehlen bzw. nicht belastbar sind und stattdessen die reinen optischen Lücke verwendet werden.

Auf Grund mangelnder Stabilität unter Elektronenbeschuss ist es nicht möglich, die in dieser Arbeit verwendeten Materialien mittels IPES zu vermessen. Daher wurden die Photoemissionslücken aus den optischen Lücken bestimmt. Die LUMO-Lage ergibt sich dann entsprechend aus der Photoemissionslücke und der experimentell ermittelten HOMO-Lage. Es stellt sich allerdings die Frage, ob nun die energetischen Positionen der Einsatzkanten oder der Maxima der jeweiligen Spektren hierzu herangezogen werden sollten. Krause

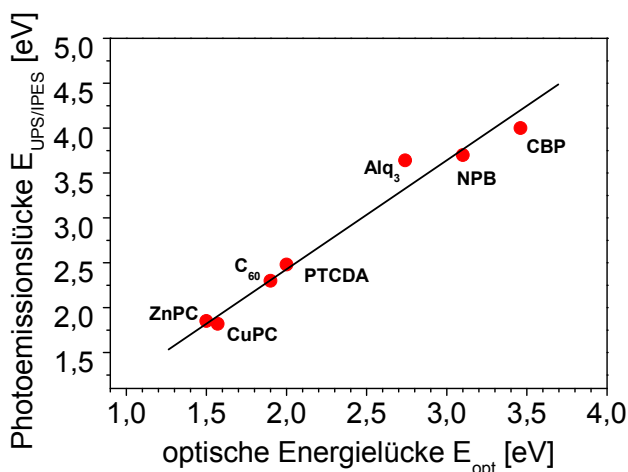


Abbildung 3.3: Auftragung der Photoemissionslücke über der optischen Lücke für verschiedene organische Halbleitermaterialien. Es ergibt sich ein linearer Zusammenhang. Die Regressionsgerade ist in schwarz dargestellt. Sowohl in den Photoemissionsspektren wie auch in den Absorptionsspektren wurde stets die Einsatzkante zur Bestimmung der Lückengröße verwendet.

et al. befürworten die Bestimmung der Photoemissionslücke an Hand der Einsatzkanten der Spektren, da bei Verwendung der energetischen Positionen der Maxima selbst unter Abzug unterschiedlicher Beiträge von Polarisation und polaronischen Effekten zu große Exzitonenbindungsenergien bestimmt würden (weit über 1 eV) [35]. Ein solches Verhalten könne nur mit der Bildung von Frenkel-Exzitonen mit kleinem Radius erklärt werden, was wiederum die Lokalisation des Exzitons auf einem Molekül bedeutet. In diesem Fall müssten die intermolekularen Kräfte und der intermolekulare Orbitalüberlapp in der organischen Schicht sehr gering sein. Selbst im Prototyp eines van der Waals Kristalls, einem Edeltgaskristall, konnte der exzitonsche Grundzustand nur mit einem gemischten Frenkel und Mott-Wannier-Exziton beschrieben werden (Exzitonenbindungsenergie ≤ 1 eV) [35]. Hinzu kommt die Tatsache, dass die experimentelle Bestimmung des HOMO-Maximums nicht immer einfach möglich ist, da zum Teil das HOMO und das HOMO-1 sowie energetisch noch tiefer liegende Zustände sehr nahe beieinander liegen. Somit entstehen Valenzspektren, in denen zwar eine Einsatzkante nicht jedoch ein eindeutiges HOMO-Maximum identifiziert werden können. Aus den aufgeführten Gründen werden in dieser Arbeit stets die HOMO-Einsatzkanten bestimmt. Da Djurovich et al. zwar die Einsatzkanten der Absorptionsspektren verwenden, jedoch kein einheitliches Vorgehen bei der Bestimmung der UPS-/IPES-Lücke erfolgte, wird der Zusammenhang zwischen optischer Lücke und Photoemissionslücke in dieser Arbeit nochmals ermittelt. Hierbei wird strikt die Einsatzkante der Absorption bzw. die Einsatzkantendifferenz im Fall der Photoemissionsspektren verwendet. Die entsprechende Auftragung der Energie der UPS-/IPES-Lücke versus der Größe der optischen Lücke ist in Abbildung 3.3 gezeigt. Die optischen Lücken wurden aus [32] (CBP), [36] (PTCDA), [37] (C₆₀), [38] (Alq₃), [39] (CuPc) und [40] (ZnPc) entnommen. Quellen der kombinierten UPS-/IPES-Spektren sind [27] (CBP), [35] (Alq₃, CuPc, PTCDA), [41] (C₆₀), [42] (ZnPc) und [43] (NPB). Wie erwartet ergibt sich ein linearer Zusammenhang. Die Güte der Regression ist mit einem Regressionskoeffizienten von 0,97 sehr hoch. Damit gilt für den Zusammenhang zwischen der Energie der optischen Lücke E_{opt} und der Energie der Photoemissionslücke $E_{IPES/UPS}$ folgender Gleichung, die zur Bestimmung der LUMO-Lagen in dieser Arbeit verwendet wurde:

$$E_{UPS/IPES} = 1,18 \cdot E_{opt} + 0,08 \text{ eV} \quad (3.2)$$

3.2 Organische Leuchtdioden

3.2.1 Aufbau und Funktionsprinzip

Um das Funktionsprinzip einer OLED zu erläutern, soll im Folgenden der einfachste Bauteilaufbau betrachtet werden. Hierbei befindet sich eine dünne organische Halbleiterschicht zwischen zwei Elektroden, der Anode und der Kathode. Die Dicke der Halbleiterschicht beträgt nur 100 nm oder weniger. Typische organische Halbleitermaterialien, die in einem solchen Einschichtaufbau verwendet werden können, sind Superyellow oder Poly(p-phenylen-vinyl)en (PPV) [44]. Die aktive Fläche der OLED, d.h. der Bereich der Lichtemission entspricht dem Bereich, in dem Anode, organische Schicht und Kathode direkt übereinander liegen. Um Licht aus dem Bauteil auskoppeln zu können, muss jedoch mindestens eine der beiden Elektroden transparent sein. Hierzu wird zumeist das transparente, leitfähige Oxid ITO verwendet, das auf ein Glas-Substrat aufgebracht ist. Das Energieniveauschema einer solchen OLED ist in Abbildung 3.4 gezeigt. Zur Vereinfachung sind das HOMO- und das LUMO-Niveau als scharfes Band gezeichnet, auch wenn dies nicht der ansonsten energetisch „unscharfen“ Zustandsverteilung entspricht.

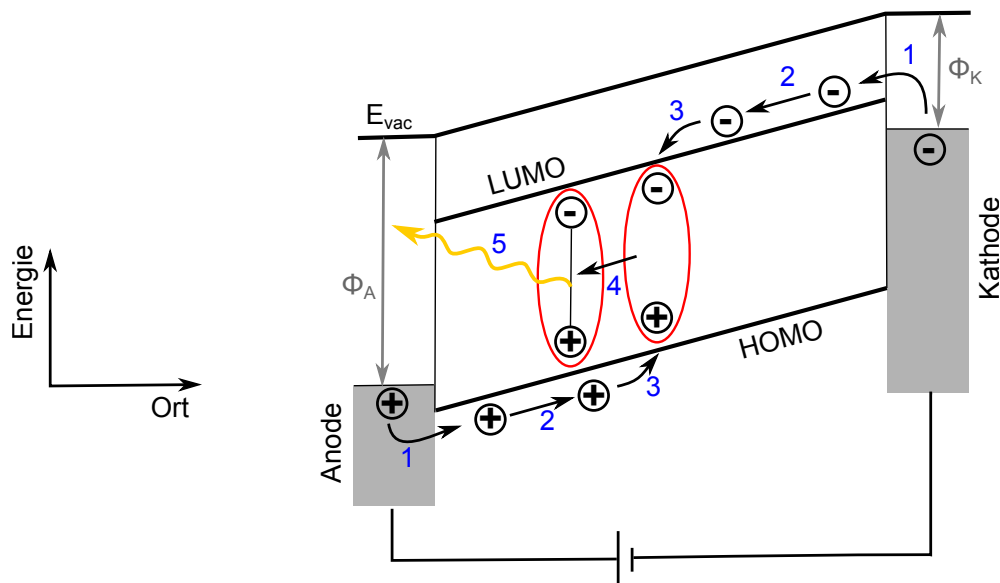


Abbildung 3.4: Energieniveauschema einer Einschicht-OLED. Die organische Halbleiterschicht befindet sich zwischen zwei Elektroden mit unterschiedlichen Austrittsarbeiten. Während des Betriebs finden bei angelegter Spannung folgende Prozesse statt: 1 Ladungsträgerinjektion, 2 Ladungsträgertransport, 3 Bildung eines Exzitons (eines angeregten Zustands), 4 Exzitonendiffusion, 5 Strahlende Rekombination des Exzitons unter Aussendung von Licht.

Wie in Abbildung 3.4 zu erkennen ist, laufen im Betrieb einer OLED fünf Prozesse ab, die nötig sind, um nach Anlegen einer elektrischen Spannung an das Bauteil eine Lichtemission zu generieren. Die vorliegende mechanistische Beschreibung der Vorgänge in der OLED beruht auf dem sogenannte „Hopping-Modell“. Dieses Modell beschreibt die Bewegung eines Ladungsträgers durch das Bauteil. Im ersten Schritt (1) werden Ladungsträger von den Elektroden in den organischen Halbleiter injiziert. Hierzu ist bei der Wahl der Elektrodenmaterialien darauf zu achten, dass das Fermi-niveau der Anode möglichst

gut mit der energetischen Position des HOMO's bzw. das der Kathode möglichst gut mit der energetischen Position des LUMO's des organischen Materials übereinstimmt, um die Injektionsbarrieren gering zu halten. Für eine effiziente Lochinjektion wird daher ein Material mit relativ hoher Austrittsarbeit, wie es für ITO typisch ist, benötigt. Das Kathodenmaterial zeichnet sich dagegen durch eine niedrige Austrittsarbeit aus. Alkali- und Erdalkalimetalle, wie beispielsweise Magnesium und Calcium erfüllen diese Bedingung. Ebenso eignen sich Kontakte, in denen diese Metalle mit Salzen wie z.B. Lithiumfluorid (LiF) oder Cäsiumfluorid (CsF) kombiniert werden. Beim Einsatz dieser Materialien als Kathodenschicht ist eine effiziente Verkapselung der Bauteile wegen der hohen chemischen Reaktivität unerlässlich. Aus diesem Grund kommen typischerweise Metallelektroden aus Aluminium oder Silber zum Einsatz. Nichtsdestotrotz bietet die Verkapselung der Bauteile in eine Glaseinhausung einen Schutz vor Degradation in Folge von Sauerstoff- oder Feuchtigkeitskontakt. Die Lochinjektionsbarriere entspricht der Differenz des Ionisationspotentials des organischen Halbleiters und der Austrittsarbeit der Kathode sofern kein Dipol an der Grenzfläche entsteht. Die Elektroneninjektionsbarriere ergibt sich dagegen aus der Differenz der Austrittsarbeit der Kathode und der Elektronenaffinität des organischen Halbleiters. Dies gilt ebenfalls nur, wenn kein Dipolsprung im Vakuumniveau auftritt. Die Injektionsbarrieren werden zumeist durch thermisch aktiviertes Tunneln, einer Mischung aus Tunnelinjektion und thermischer Injektion, überwunden. Des Weiteren muss noch der Schottky-Effekt beachtet werden, der dazu führt dass sich die effektive Barrierenhöhe bei Anlegen eines elektrischen Feldes reduziert [45].

Schritt 2 stellt den Ladungstransport dar. Ein Ladungstransport kann jedoch erst stattfinden, wenn das sogenannte Built-In-Feld kompensiert ist und damit die Richtung des elektrischen Feldes im Inneren der OLED umgekehrt worden ist. Dieses elektrische Feld im Inneren der OLED resultiert in erster Näherung aus der Kontaktspannung zwischen Anode und Kathode aufgrund der unterschiedlichen Austrittsarbeiten der beiden Elektroden. Der Ladungstransport selbst erfolgt dann durch Hüpfen der Ladungsträger von einem auf das nächste Molekül und entspricht chemisch einer Redoxreaktion. Elektronen von der Kathode und Löcher von der Anode bewegen sich so aufeinander zu, bis sie schließlich in Schritt 3 auf ein und demselben Molekül aufeinandertreffen und ein Exziton bilden. Da Exzitonen nach außen neutral sind, können sie durch das äußere elektrische Feld nicht beeinflusst werden. Eine Exzitenenbewegung ist nur durch Diffusion möglich (Schritt 4). Im letzten Schritt rekombinieren die Exzitonen. Hierbei muss folgendes beachtet werden: Treffen ein Loch und ein Elektron aufeinander, so entsteht ein angeregter Zustand auf dem jeweiligen Molekül, der entweder einen Gesamtspin von $S=0$ oder $S=1$ haben kann. Während es nur eine Möglichkeit zur Bildung eines Singulett-Exzitons ($S=0$) gibt, können drei verschiedene Triplett-Zustände ($S=1$) unterschieden werden. Demnach beträgt die Wahrscheinlichkeit zur Bildung eines Singulett-Exzitons 25 %. Nur ein solcher Zustand kann jedoch strahlend zerfallen, da gemäß der optischen Auswahlregeln der Gesamtspin des Systems bei einem optischen Übergang erhalten bleiben muss und der Grundzustand stets einen Gesamtspin von $S=0$ aufweist. Die Lumineszenz durch einen solchen Übergang wird als Fluoreszenz bezeichnet. Das so emittierte Licht wird durch das Glassubstrat aus der OLED ausgekoppelt. Die Wellenlänge des emittierten Lichts hängt von der Energielücke des organischen Halbleiters ab. Gemäß der optischen Auswahlregeln ist ein optischer Übergang vom Triplett in den Singulett-Zustand verboten. Daher rekombinieren Triplett-Exzitonen strahlungslos. Der Einsatz von Triplett-Emittern

ermöglicht jedoch deren strahlende Rekombination. Die Funktionsweise dieser Emitter wird im Laufe dieses Kapitels noch erklärt.

Da die Effizienz solcher einfachen Einschicht-OLEDs sehr beschränkt ist, bestehen heutige state-of-the-art-Bauteile aus mehreren funktionalen Schichten. Eine schematische Darstellung eines solchen Schichtstapels ist in Abbildung 3.5 gezeigt.

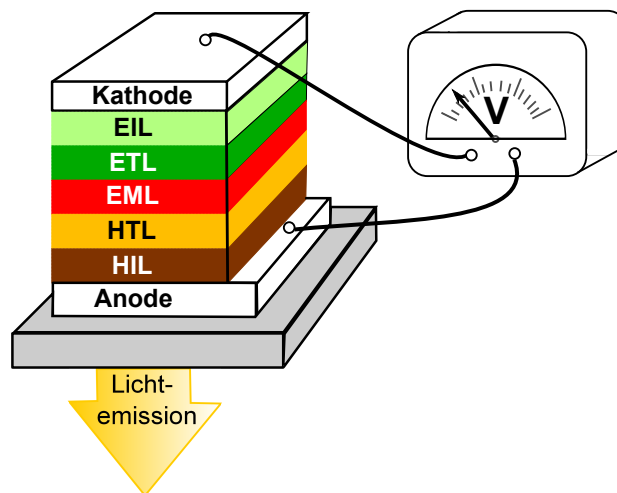


Abbildung 3.5: Typischer Aufbau einer Mehrschicht-OLED. Zwischen Anode und Kathode befinden sich Lochinjektionsschicht (HIL), Lochtransportschicht (HTL), Emissionsschicht (EML), Elektronentransportschicht (ETL) und Elektroneninjectionsschicht (EIL).

Sinn und Zweck der verschiedenen Schichten ist es, die einzelnen Prozesse in der OLED getrennt voneinander optimieren zu können. So wird die ITO-Anode zunächst mit einer Lochinjektionsschicht (HIL=hole injection layer) beschichtet, um die Lochinjektion zu verbessern. Typischerweise wird hierzu PEDOT:PSS verwendet. Auf diese Weise wird die Injektionsbarriere stufenweise über zwei Grenzflächen herabgesetzt. Die Austrittsarbeit der so beschichteten Anode beträgt über 5 eV [46]. Von großer Bedeutung ist allerdings auch die Ausbildung guter Kontakteigenschaften zwischen ITO und PEDOT:PSS, weshalb die ITO-Oberfläche mit einer UV-Ozon oder Plasma-Behandlung vorbereitet wird [47, 48]. Es konnte auch gezeigt werden, dass eine dünne MoO_3 -Schicht die Lochinjektion deutlich verbessert [16, 49–51].

Für einen effizienten Ladungstransport der Löcher in die Emissionsschicht wird eine spezielle Lochtransportschicht (HTL=hole transport layer) eingesetzt. Hierzu werden typischerweise Triarylamine wie TPD oder NPB verwendet [46].

Auch auf Seite der Kathode wird eine Elektroneninjectionsschicht (EIL=electron injection layer) verwendet. Hierzu wird beispielsweise eine sehr dünne, zum Teil nur 1 nm dicke LiF- oder CsF-Schicht eingesetzt. Diese Schicht dient nicht nur dazu die Elektroneninjektionsbarriere an der Kathode zu reduzieren, sondern schützt auch die Elektronentransportschicht (ETL=electron transport layer) vor einer chemischen Reaktion mit der Kathode [52, 53]. Wünschenswert für die Elektronentransportschicht sind gute Elektronenmobilitäten. Hierzu werden Oxadiazole, Triazole, Triazine oder Metallchelate verwendet [46]. Die beiden Transportschichten (ETL und HTL) können zusätzlich noch dotiert sein, um deren Leitfähigkeit und damit die Effizienz der OLED zu erhöhen.

Die Emissionsschicht besteht zumeist aus einem Matrixmaterial, in das ein Emittor eingebettet ist. Neben dem Einsatz von fluoreszenten Emittoren bieten sogenannte Triplett-Emittoren die Möglichkeit, dass Triplett-Exzitonen doch strahlend rekombinieren können. Triplett-Emittoren enthalten Elemente mit hoher Kernladungszahl. Charakteristisch für diese Elemente ist eine starke Spin-Bahn-Kopplung, die zu einer Vermischung von Spin- und Bahndrehimpuls führt und damit die Spin-Auswahlregeln aufhebt. Die in der Transportmatrix entstehenden Triplett-Exzitonen können mittels Energietransfer auf die Emittormoleküle übergehen und dort strahlend zerfallen. Typische Beispiele für Triplett-Emittoren sind Übergangsmetallkomplexe wie Ir(ppy)₃ (Tris(2-phenylpyridine)iridium) [54] oder PtOEP (Platin-Octaethylporphyrin) [55].

Die OLED-Effizienz lässt sich durch eine ausgewogene Balance zwischen Loch- und Elektronenstrom steigern. Um dies zu erreichen werden zum Teil Elektronen- bzw. Lochblockierschichten zwischen der Emissionsschicht und der jeweiligen Transportschicht eingefügt. Diese sind in Abbildung 3.5 nicht miteingezeichnet, da die Transportschichten diese Eigenschaften oftmals ebenso erfüllen. Ein weiterer Zweck der Blockierschichten ist es, den Ort der Rekombinationszone optimal einzustellen und ein Exzitonenquenching zu verhindern.

Auch wenn die interne Quanteneffizienz moderner OLEDs unter Ausschöpfung von Singulett- und Triplett-Exzitonen fast 100 % beträgt, können nur knapp 20 % des erzeugten Lichts auch aus dem Bauteil ausgekoppelt werden. Grund hierfür sind Reflexionsprozesse des Lichts in der LED-Struktur analog zu Lichtwellenleitern. Somit ist ein Großteil des Lichtes innerhalb des Glassubstrats oder des OLED-Inneren gefangen bzw. wird an den Seiten des Bauteils emittiert. Um die Lichtauskopplung zu verbessern ist es möglich, sogenannte Mikrolinsen (micro lens arrays) zu verwenden oder Diffusoren, d.h. streuende Schichten in das Bauteile einzubauen [56]. Totalreflexion lässt sich verhindern, indem Schichten mit sehr kleinem Brechungsindex verwendet werden [56]. Ein weit größerer Anteil als die erwähnten 20 % des Lichts kann im Fall einer Emittororientierung ausgekoppelt werden. Hierbei sind die Emittormoleküle nicht isotrop orientiert, sondern ihr Übergangsdipolmoment ist parallel zum Dünnschichtstapel ausgerichtet. Auf diese Weise wird ein Großteil der Strahlung in die gewünschte Richtung senkrecht zu den Grenzflächen des Schichtstapels emittiert [57, 58].

3.2.2 Strom-Spannungs-Charakteristiken

Strom-Spannungsmessungen stellen eine einfache Möglichkeit dar, eine organische Leuchtdiode zu charakterisieren. Im Folgenden sollen die fundamentalen Einflussgrößen auf die Form einer solchen IU-Kennlinie diskutiert werden. Um die Komplexität zu verringern, wird das Strom-Spannungsverhalten einer unipolaren Einschicht-OLED betrachtet. Weiterhin wird angenommen, dass die Kontakte ohmsch sind. Der schematische Kennlinienverlauf eines solchen Bauteils ist in Abbildung 3.6 gezeigt. Hierbei lassen sich phänomenologisch drei verschiedene Bereiche unterscheiden, die nacheinander besprochen werden.

Wie bereits in Abschnitt 3.1.2 erläutert, führt die große Energielücke organischer Halbleiter dazu, dass die intrinsische Ladungsträgerkonzentration n_0 gering ist [23]. Hierbei handelt es sich um Ladungsträger, die thermisch aus ionisierten Zuständen aktiviert sind.

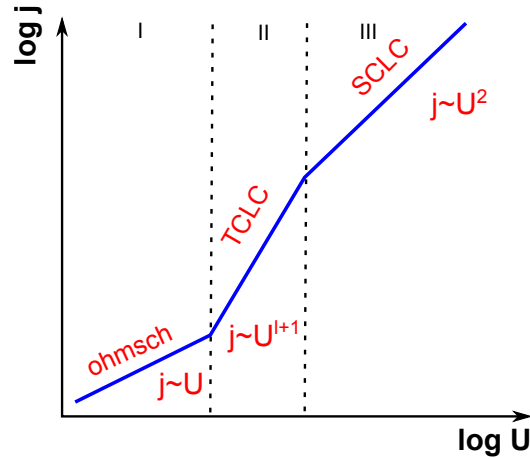


Abbildung 3.6: Form der Strom-Spannungs-Kennlinie eines unipolaren Bauteils. Es können drei Bereiche unterschieden werden: ohmsches Verhalten, TCLC-Bereich und der SCLC-Bereich.

Im Bereich sehr kleiner Stromdichten erfolgt die Stromleitung nur über diese Ladungsträger. Es wird ein ohmsches Verhalten beobachtet (Bereich I in Abb. 3.6), d.h. es liegt ein linearer Zusammenhang zwischen Stromdichte j und Spannung U vor.

Bei höheren Stromdichten ist der Strom durch injizierte Ladungsträger dominiert. Da nun die intrinsische Ladungsträgerdichte zu gering ist, um die injizierte Ladungsträgerdichte abzuschirmen, bilden sich Raumladungen aus. Es wird nun von raumladungsbegrenzten Strömen (space charge limited currents = SCLC) gesprochen (Bereich III in Abb. 3.6). Durch die Raumladung wird das elektrische Feld am injizierenden Kontakt auf null herabgesetzt. Am Kontakt liegt eine unbegrenzte Ladungsträgerdichte vor, die mit $1/\sqrt{x}$ ins Volumen abfällt. Entsprechend steigt das elektrische Feld mit \sqrt{x} im Volumen an. Unter Vernachlässigung von Diffusion lässt sich mit Hilfe der Poissongleichung das sogenannte Childsche Gesetz herleiten:

$$j = \frac{9}{8} \varepsilon \varepsilon_0 \mu \frac{U^2}{d^3} \quad (3.3)$$

Damit liegt im Bereich hoher Stromdichten eine typische quadratische Abhängigkeit des Stroms von der Spannung vor.

Empirische Beobachtungen haben gezeigt, dass zwischen dem ohmschen- und dem SCLC-Bereich bei mittleren Stromdichten ein Bereich existiert, in dem die Stromdichte proportional zu U^{l+1} ist. In der Literatur wird diese Veränderung im Strom-Spannungsverhalten typischerweise der Existenz von Haftstellen zugeschrieben. Dies ist z.B. bei Mark et al. nachzulesen [59]. Hierbei werden Haftstellen als lokalisierte elektronische Zustände in der Bandlücke bezeichnet, die die injizierten Ladungsträger einfangen. Diese können erst am Transport wieder teilnehmen, wenn sie thermisch aktiviert werden oder das elektrische Feld einen bestimmten Wert übersteigt. Der Ursprung solcher Fallen kann in gestörten Molekülen bzw. Molekülbruchstücken liegen, an deren Ionen die Ladungsträger zeitweise binden. Aber auch strukturelle Defekte wie Korngrenzen oder Fremdmoleküle können als Haftstellen wirken. Je nach energetischem Abstand zwischen Haftstelle und Fermi-niveau werden tiefe oder flache Haftstellen unterschieden. Des Weiteren können

sie auf einem energetisch diskreten Niveau liegen oder einer bestimmten energetischen Verteilung unterliegen.

Wird eine exponentielle Haftstellenverteilung betrachtet, gilt gemäß Mark et al. und Schwörer et al. für die Stromdichte [59, 60]:

$$j = e\mu N_e \left(\frac{2l+1}{l+1} \right)^{(l+1)} \left(\frac{l}{l+1} \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{eN_t} \right)^l \frac{U^{l+1}}{d^{2l+1}} \quad (3.4)$$

l ist definiert als $E_t/k_B T$. E_t bezeichnet die energetische Tiefe der Haftstellen. N_e entspricht der Zustandsdichte am Transportniveau. Die Gültigkeit dieses Potenzgesetzes wird für den Spannungsbereich angegeben, indem die Haftstellen gefüllt werden. Hierbei spricht die Literatur auch vom TCLC-Bereich (trap charge limited currents). Die Annäherung der Kennlinie an den klassischen SCLC-Fall wird darauf zurückgeführt, dass die Fallenzustände größtenteils gefüllt sind.

Wird dagegen eine monoenergetische Haftstellenverteilung angenommen, so muss gemäß des TCLC-Modells im Childschen Gesetz (Gleichung 3.3) die Beweglichkeit durch eine effektive Beweglichkeit μ_{eff} ersetzt werden. Es gilt:

$$j = \frac{9}{8} \varepsilon\varepsilon_0 \mu_{eff} \frac{U^2}{d^3} \quad \text{mit} \quad \mu_{eff} = \mu\theta \quad (3.5)$$

$$\text{und} \quad \theta^{-1} = 1 + \frac{N_t}{N_e} \exp\left(\frac{E_t}{kT}\right) \quad (3.6)$$

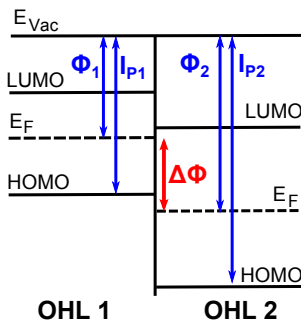
N_t bezeichnet die Dichte an Haftstellen. Das Vorliegen eines solchen diskreten Fallenzustands führt gemäß des Modells zu einem plötzlichen Stromanstieg bei der Spannung, bei der die Fallenzustände aufgefüllt werden.

In Kapitel 8 wird sich zeigen, dass es mittels eines erweiterten Drift-Diffusions-Modells möglich ist, die komplette Kennlinienform konsistent beschreiben zu können, ohne auf die Existenz von Fallenzustände zurückgreifen zu müssen. Das gewählte Modell berücksichtigt, dass bei jeder Stromdichte sowohl Ladungsträgerdrift wie auch -diffusion auftritt. In Abgrenzung zum Hopping Modell, mit dem im vorangegangenen Abschnitt die Prozesse in einer OLED beschrieben wurden, werden bei Drift-Diffusionsbetrachtungen nicht Spungfrequenzen einzelner Ladungsträger betrachtet. Statt dessen steht die Frage im Mittelpunkt, wie sich das System einstellt, um eine bestimmte Stromdichte j zu erreichen. Hiermit ist die Veränderung der Ladungsträgerdichte und der Potentiale für eine gewisse Stromdichte gemeint.

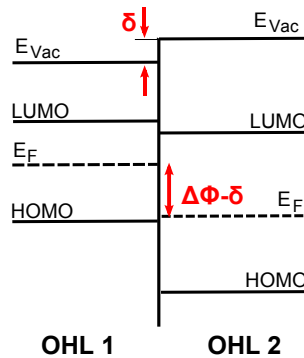
3.3 Kontaktbildung an Heterogrenzflächen

Organische Halbleiterbauelemente bestehen aus mehreren funktionalen Schichten und enthalten demnach viele Grenzflächen in ihrem Inneren. In einer organischen Solarzelle muss beispielsweise die energetische Anpassung an der Donor|Akzeptor-Grenzfläche bestimmte Bedingungen erfüllen, um eine effiziente Exzitonentrennung zu ermöglichen

Schritt 1: Vakuumniveu- angleichung



Schritt 2: Dipolbildung



Schritt 3: Bandverbiegung

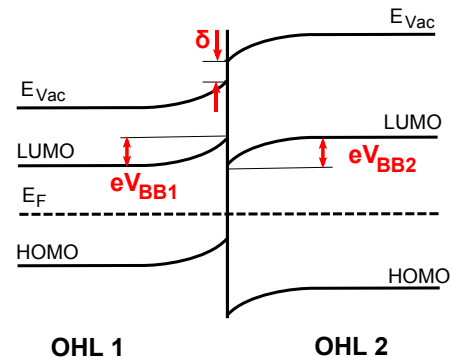



Abbildung 3.7: Dreischrittmodell der Bandanpassung an organischen Heterokontakten. Nach Angleichen der Vakuumniveaus (Schritt 1), stellt die Fermi-niveaudifferenz, die der Differenz der Austrittsarbeiten entspricht, die Triebkraft für einen Ladungstransfer dar. Dieser kann durch Ausbildung eines Grenzflächendipols (Schritt 2) und durch Bildung von Raumladungszonen (Schritt 3) erfolgen. Im Fall der Raumladungszonen liegt ein weiträumiger Ladungstransfer vor.

[61]. Nicht nur Ladungstrennung, sondern auch die Ladungsträgerinjektion und der Ladungstransport wird durch die Grenzflächensituation bestimmt. Daher wird im Folgenden die Kontaktbildung an Heterogrenzflächen beschrieben.

Werden zwei Halbleitermaterialien (im vorliegenden Beispiel zwei organische Halbleiter) mit unterschiedlichen Ionisationspotentialen und unterschiedlichen Austrittsarbeiten in Kontakt gebracht, so müssen ihre Fermi-niveaus im thermodynamischen Gleichgewicht angeglichen werden. Dies geschieht in einem Dreischrittprozess, der in Abbildung 3.7 gezeigt ist. Diesem Kontaktbildungsprozess liegen unter anderem das aus der anorganischen Halbleitertheorie bekannte Schottkymodell (Metall-Halbleiterkontakt) [62] und das Andersonmodell (Halbleiter-Halbleiterkontakt) [63, 64] zugrunde. Allen Modellen gleich ist die Anpassung der Vakuumniveaus in einem ersten Schritt. Die HOMO-HOMO-Differenz ergibt sich aus der Differenz der Ionisationspotentiale und analog die LUMO-LUMO-Differenz aus der Differenz der Elektronenaffinitäten. Nun entspricht die Fermi-niveaudifferenz der Austrittsarbeitsdifferenz beider Halbleiter und stellt eine Triebkraft für einen Ladungstransfer vom einen zum anderen Material dar. Wie in Abbildung 3.7 gezeigt, kann die Fermi-niveaudifferenz durch die Ausbildung eines Grenzflächendipols der Größe δ reduziert werden. Die Ausbildung eines Dipols kann mit der Existenz von Grenzflächen- bzw. Oberflächenzuständen sowie chemischen Wechselwirkungen begründet werden. Im Fall der Dipolbildung wird die elektronische Anpassung an der Grenzfläche (sprich die HOMO-HOMO- bzw. die LUMO-LUMO-Distanz) um den Betrag des Dipols geändert. Die noch verbleibende Fermi-niveaudifferenz wird in einem dritten Schritt durch einen weiträumigen Ladungstransfer über die Grenzfläche ausgeglichen. Dieser Schritt setzt die Existenz von umladbaren elektronischen Zuständen in der Energielücke voraus. Es kommt zur Ausbildung von Raumladungszonen mit einer gewissen Ausdehnung. Der Potentialabfall je Raumladungszone wird mit eV_{BB} bezeichnet. Die Summe der Potentialabfälle beider Raumladungszonen entspricht der Austrittsarbeitsdifferenz reduziert um den Betrag des Dipols. Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass bei der Kontaktbildung nicht zwangsläufig ein Dipol auftreten muss. In diesem Fall behält das Andersonmodell seine



Gültigkeit. Experimentell sind die Größe des Dipols, die Weite der Raumladungszone und die entsprechenden Bandverbiegungen über Grenzflächenexperimente mit Photoelektronenspektroskopie zugänglich, wie sie im Laufe dieser Arbeit durchgeführt wurden.

4 Apparatives und experimentelle Methoden

Das vorliegende Kapitel befasst sich mit der Herstellung und Charakterisierung der Proben für diese Arbeit. Hierbei behandelt der erste Teil des Kapitels die OLEDs und der zweite Teil Modell-Schichten und Modellgrenzflächen. Ebenso werden die Grundlagen der zur Charakterisierung angewendeten Methoden näher erläutert. Im Fall der Photoelektronenspektroskopie wird ein besonderes Augenmerk auf das Problem der Probenaufladung gelegt und gezeigt, wie diesem entgegengesteuert werden kann.

4.1 OLED-Herstellung

Die Herstellung der OLEDs für diese Arbeit erfolgte in den Laboratorien der Merck KGaA. Am Anfang des Herstellungsprozesses stand die Vorbereitung der Substrate. Diese fand in einem Reinraum der Klasse 100 statt. Grund hierfür ist die Tatsache, dass OLEDs wegen ihrer geringen Dicke von wenigen 100 nm sehr sensitiv auf Staub reagieren. Staubkörner haben zum Teil Größen von μm und können damit ohne weiteres zu Kurzschlüssen im Bauteil führen. Als Substrat dienten 1 mm starke Glasplättchen (30 mm x 30 mm). Diese waren bereits mit einer 50 nm dicken ITO-Schicht vorstrukturiert.

Im ersten Reinigungsschritt wurden die Substrate in einer Laborspülmaschine gesäubert. Danach wurden sie für 900 sec einer UV-Ozon-Behandlung unterzogen. Dies stellte den letzten Reinigungsschritt dar und führt zu einer Erhöhung der Austrittsarbeit des ITOs [65]. Die Oberflächenaktivierung der Ozonierung behält nur ca. 10 min ihre Wirkung. Während dieser Zeit wurde eine 80 nm dicke PEDOT:PSS-Schicht mittels Spin-Coating aufgebracht. Hierbei wurde die PEDOT:PSS-Lösung durch einen Filter gedrückt, um mögliche Agglomerate vom Substrat fernzuhalten. Zur Trocknung wurden die Substrate für 10 min bei 180 °C auf die Heizplatte gelegt. Die fertigen Substrate wurden sofort in eine mit Stickstoff gefüllte Glove-Box eingeschleust. Diese befindet sich in einem Reinraum der Klasse 1000, in dem alle Aufdampfprozesse stattfinden. Da Sauerstoff zu einer Bauteil-degradation führt, ist es wichtig die Prozessierung in einer sauerstofffreien Atmosphäre durchzuführen. Der Sauerstoffgehalt in den Gloveboxen beträgt weniger als 2 ppm. Der Transport der Proben von der Glovebox zur Aufdampfanlage erfolgt mit sogenannten Probenshuttles wie sie in Abbildung 4.1 a und b gezeigt sind. Pro Bedampfungsschritt war es möglich, vier Substrate gleichzeitig zu bedampfen. Diese wurden in eine spezielle Halterung eingebaut, die sich im breiten Kopf des Shuttles befindet. Die Halterung kann mittels eines Magneten ein und ausgefahren werden. Im eingefahrenen Zustand lässt sich das Shuttle mit Hilfe eines Plattenventils schließen, um so die Proben ohne Kontakt mit Luftsauerstoff zu transportieren.

Die Aufbringung der organischen Schichten erfolgte an einer kommerziellen Bedampfungsanlage, der Pfeiffer PLS 500. Diese ist in Abbildung 4.2 gezeigt. Der Basisdruck in

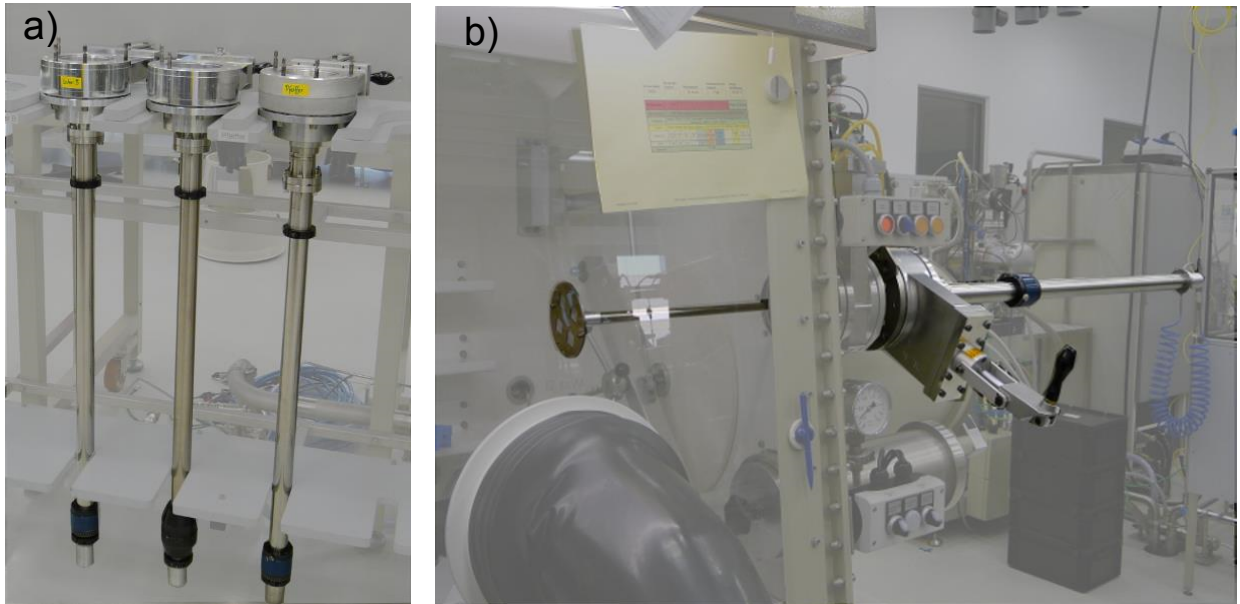


Abbildung 4.1: a) Drei Probenshuttles im geschlossenen Zustand. b) Probenshuttle an der Glovebox mit ausgefahrener Probenhalterung.

der Anlage beträgt ca. $1 \cdot 10^{-8}$ mbar. Das Shuttle wird von oben auf die Anlage gesetzt und (sobald das Volumen des Shuttles evakuiert ist) die Substrate in ihrer Halterung in das Kammerinnere gefahren. Diese befinden sich nun oberhalb der 12 kreisförmig angeordneten Bedampfungsquellen. Eine solche Quelle besteht aus einem Metallschiffchen, in das das zu verdampfende Material gefüllt wird, und einem Lochblech als Abdeckung. Das Heizen der Quellen bis zur gewünschten Dampftemperatur erfolgt über die Steuereinheit der Anlage, die im rechten Teil von Abbildung 4.2 zu sehen ist. Die aktuelle Dampfrate und Schichtdicke wird über Schwingquarze ermittelt und angezeigt. Einer der insgesamt drei Schwingquarze befindet sich nahe den Substraten. Dieser wird für die Überwachung der Schichtdicke und der Gesamtrate verwendet (Substratquarz). Die zwei übrigen Schwingquarze befinden sich näher an den Quellen, wobei ein Schwingquarz für jeweils 6 Quellen zuständig ist. Diese Quellenquarze dienen zur Überwachung der Dampfrate der einzelnen Quellen, um beispielsweise bei einer Co-Verdampfung die gewünschte Dotierkonzentration einstellen zu können. Die Bedampfung wurde stets mit Dampfraten von rund 1 \AA/s durchgeführt.

Wenn ein neues Material in die Anlage eingebracht wird, ist es notwendig den Quellenquarz und den Substratquarz neu einzustellen. Hierfür müssen sogenannte Toolingfaktoren bestimmt werden. Zu diesem Zweck werden vier Glassubstrate mit dem entsprechenden Material bedampft bis der Substratquarz eine Dicke von 100 nm anzeigt. Der Dickenwert des Quellenquarzes wird ebenfalls notiert. Die reale Schichtdicke wird pro Probe am Dektak-Profilometer zwei Mal bestimmt. Mit Hilfe der gemittelten wahren Schichtdicke kann vom alten auf den neuen Toolingfaktor umgerechnet werden.

Auf die organischen Schichten wurde die Aluminiumkathode aufgebracht. Für die Strukturierung der Kathode ist eine spezielle Schattenmaske notwendig, weshalb die Proben zuvor in der Glovebox in ein anderes Probenshuttle eingebaut werden mussten. Nachdem alle funktionellen Schichten aufgebracht worden waren, wurden die Bauteile verkapselt, um die sensiblen Schichten vor Feuchtigkeit aus der Luft sowie dem Luftsauerstoff zu



Abbildung 4.2: Pfeiffer Bedampfungsanlage zum Aufbringen der organischen Schichten der OLEDs.

schützen. Hierzu wurden die fertigen Bauteile in einer speziellen Transportbox unter Stickstoffatmosphäre in die Einsiegelglovebox eingebracht. Dort trägt ein Siegelroboter am Rand der Substrate Klebstoff auf und setzt ein Deckglas auf. Danach wird automatisch eine UV-Härtung des Klebstoffs durchgeführt.

Ein fertiges Bauteil ist in Abbildung 4.3 gezeigt. Die Elektroden sind so strukturiert, dass pro Substrat vier Pixel entstehen. Die ITO-Anode steht senkrecht zur Aluminiumkathode und schimmert in Abbildung 4.3 a leicht gelblich. Ebenfalls sind der Klebstoffrand und das Deckglas gut zu erkennen. Die vier einzelnen Pixel zeigen sich deutlich in Abbildung 4.3 b. Hier befindet sich das Bauteil in einem Messhalter und ein Strom ist aufgeprägt. Jedes Pixel hat eine aktive Fläche von 4 mm^2 mit einer Seitenlänge des Pixels von 2 mm.

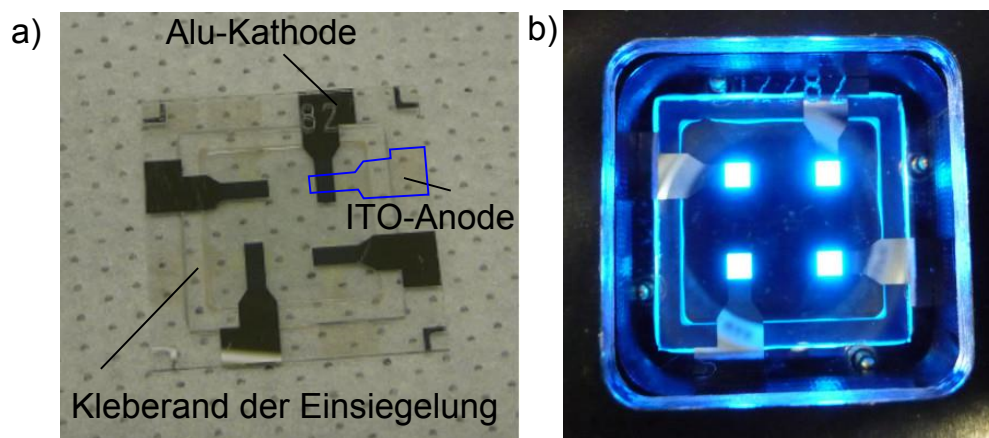


Abbildung 4.3: a) Struktur der in dieser Arbeit verwendeten Bauteile. Jedes Substrat enthält vier Pixel. Zur besseren Erkennbarkeit ist eine der vier ITO-Anoden blau umrandet. b) Bauteil im Messhalter. Bei aufgeprägtem Strom, d.h. im Betrieb des Bauteils, sind die Ausmaße der einzelnen Pixel deutlich zu erkennen.

4.2 Strom-Spannungs-Messungen

Die wichtigste und erste Charakterisierungsmethode einer OLED ist die Aufnahme einer Strom-Spannungs-Kennlinie. Entsprechende Messungen werden am UIL-Messplatz durchgeführt, der in Abbildung 4.4 gezeigt ist. Das Bauteil wird im Messhalter über Federkontakte kontaktiert. Die Spannungsversorgung wie auch die Strommessung erfolgen über eine Source-Measure-Unit von Keithley. Alle in dieser Arbeit hergestellten Bauteile wurden zu Beginn der Messung zuerst eingebrannt. Dies bedeutet, dass für eine Dauer von 20 s eine Spannung angelegt wird, sodass eine Stromdichte von $12,5 \text{ mA/cm}^2$ fließt. Die Aufnahme der eigentlichen Kennlinie erfolgte in 0,2 V Schritten, beginnend bei einer Spannung von 0 V. Die Spannung wurde so lange erhöht, bis eine Stromdichte von 100 mA/cm^2 erreicht war. Danach wurde die Spannung in der gleichen Schrittweite wieder auf 0 V reduziert. In Sperrrichtung wurde in Schritten von 1 V bis zu einer Spannung von -8 V gemessen. Im Messkopf des Messplatzes ist eine Photodiode enthalten, die die Leuchtdichte in Abhängigkeit der Spannung aufnimmt. Die Entwicklung der Leuchtdichte wird in der vorliegenden Arbeit jedoch nicht weiter diskutiert.

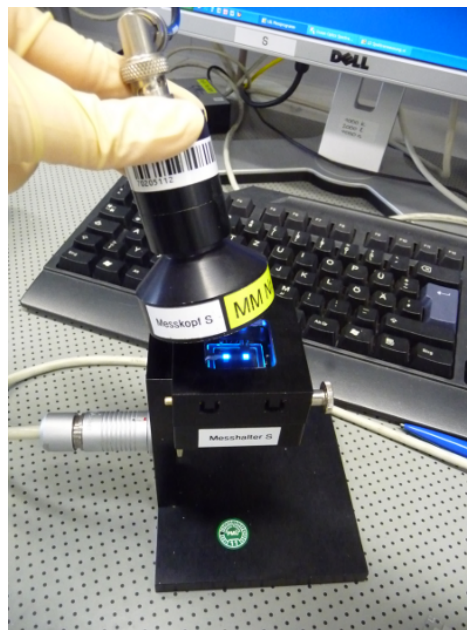


Abbildung 4.4: Strom-Spannungs-Leuchtdichte Messplatz zur Charakterisierung einer OLED.

4.3 Das Clustertool

In den vorangegangenen zwei Abschnitten wurde die Herstellung und Charakterisierung der in dieser Arbeit erwähnten OLED-Bauteile besprochen. Da jedoch Strom-Spannungs-Kurven ein Resultat komplexer Prozesse im Bauteil sind, die wiederum von den Eigenschaften der einzelnen Materialien beeinflusst werden, mussten Experimente an Modellgrenzflächen bzw. Modellschichten durchgeführt werden. Ebenso war es von Interesse, die intrinsischen Eigenschaften der in einer OLED verbauten Materialien zu bestimmen. Die entsprechende Probenpräparation und -charakterisierung wurde am integrierten System „Clustertool“ durchgeführt. Dieses befindet sich im Reinraumlabor der InnovationLab

GmbH in Heidelberg.¹ Das Clustertool vereint Probenpräparation, Transfer und Charakterisierung in einem Ultra-Hochvakuum(UHV)system. Der Basisdruck des Systems beträgt $1 \cdot 10^{-9}$ mbar. Es gab mehrere Gründe für die Nutzung eines solchen Systems in der vorliegenden Arbeit: Da die Photoelektronenspektroskopie als Charakterisierungsmethode zum Einsatz kam, war ein Arbeiten unter UHV-Bedingungen unerlässlich. Bei Umgebungsdruck könnten die emittierten Photoelektronen mit den Molekülen der Luft wechselwirken, was zu gar keinem oder einem sehr stark reduzierten Signal führen würde. Im UHV wird dagegen die mittlere freie Weglänge der Photoelektronen erhöht. Schon ein Druck von 10^{-5} mbar genügt, damit die Photoelektronen den Analysator erreichen [66]. Ein weiterer Grund für die Verwendung eines integrierten Systems ist die Tatsache, dass organische Halbleiter durch Bestandteile der Umgebungsluft, wie Sauerstoff oder Wasser, degradieren können und sich ihre Eigenschaften verändern würden [48, 67, 68]. Des Weiteren weist die Photoelektronenspektroskopie eine hohe Oberflächensensitivität auf. Zur Bestimmung der intrinsischen Materialeigenschaften ist es daher um so wichtiger, Verunreinigungen der Probenoberfläche in Form von Adsorbaten aus der Umgebungsluft zu verhindern.

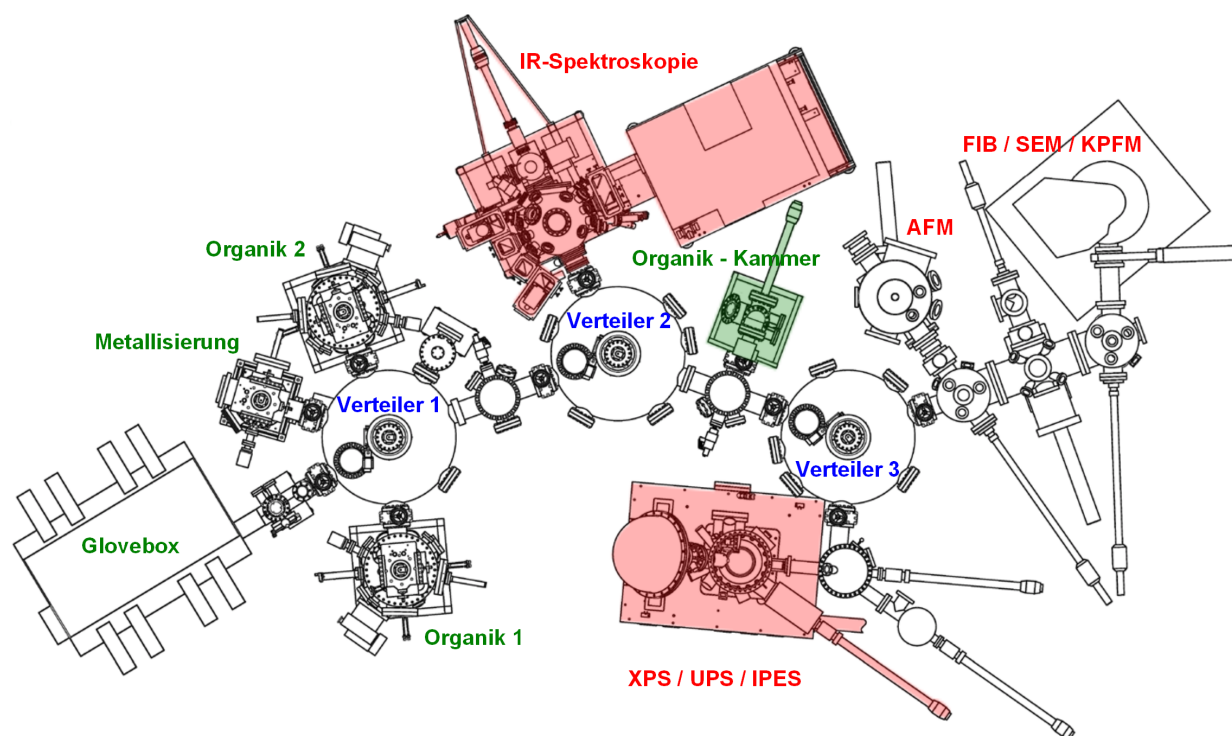


Abbildung 4.5: Draufsicht auf das integrierte System Clustertool am InnovationLab in Heidelberg. Die für diese Arbeit genutzten Analyse- und Präparationseinheiten sind farblich hinterlegt.

In Abbildung 4.5 ist eine Projektion des Clustertools gezeigt. Zur Probenpräparation stehen eine Glovebox, eine Metall-Verdampfungskammer und drei Organik-Verdampfungskammern zur Verfügung. Die Präparationskammern sind mit den Analyse-einheiten über ein komplexes Verteilersystem verbunden. Das Herzstück dieses Vertei-

¹ Das InnovationLab ist die gemeinsame Forschungs- und Transferplattform von Wissenschaft und Wirtschaft in der Metropolregion Rhein-Neckar auf dem Gebiet der organischen Elektronik. Ziel hierbei ist es, sowohl Grundlagenforschung als auch die Entwicklung von marktreifen Produkten unter einem Dach zu vereinigen.

lersystems stellen drei aneinander gebundene Rundverteiler dar. Diese sind mit einem motorisierten Transferarm ausgestattet, der die Probenverteilung in alle angeschlossenen Kammern ermöglicht. Der Probentransfer zwischen den einzelnen Verteilern erfolgt mit „Wobble Sticks“. Die Probenpräparation in dieser Arbeit erfolgte in der zwischen Verteiler 2 und 3 befindlichen Organik-Verdampfungskammer, die in Abbildung 4.5 grün unterlegt ist. Diese Kammer ist aus zwei Doppelkreuzen aufgebaut, die den gleichzeitigen Einbau von 8 Verdampfungsquellen erlaubt. Der Transferarm stellt auch gleichzeitig die Probenhalterung dar. Die drehbare Lagerung des Arms ermöglicht es, die Bedampfung durch Rotation der Probe vor die Quellenöffnung zu starten bzw. durch erneute Rotation in die Ausgangsposition die Bedampfung zu beenden. Der Basisdruck der Bedampfungskammer beträgt $1 \cdot 10^{-9}$ mbar.

Fertig präparierte Proben können in-situ durch Verteiler 3 zur Photoelektronenspektroskopie-Analysekammer transferiert werden. Das hierbei verwendete Spektrometer ist ein PHI-Versa-Probe-II-Raster-XPS-Mikroskop. Zur Detektion der Photoelektronen wird ein konzentrischer hemisphärischer Analysator mit 16 Channeltrons eingesetzt. Der Basisdruck der Analysekammer liegt bei $1 \cdot 10^{-9}$ mbar. Die genauen Details dieser Analyseinheit werden in Abschnitt 4.5.5 beschrieben, nachdem in Abschnitt 4.5.1 die Grundlage der Methode näher erläutert worden sind.

Ebenfalls durch Verteiler 3 ist der Aufbau AURIGA von Zeiss zu erreichen, der von der TU Braunschweig (AG Prof. Kowalsky) betrieben wird. Hier steht ein Rasterelektronenmikroskop mit einem fokussierten Ionenstrahl (FIB) in einer UHV-Kammer zur Verfügung. Der zusätzliche Einbau eines Rastersondenmikroskops von DME ermöglicht auch die Durchführung von Rasterkraft-, Rastertunnel- und Rasterkelvinmikroskopie-Analysen. Somit können die morphologischen Eigenschaften von Oberflächen und die Potentialverläufe an Bauteilquerschnitten untersucht werden.

Das Infrarot(IR)-Spektrometer der Universität Heidelberg (AG Prof. Pucci) ist an Verteiler 2 angeflanscht. Herzstück des Aufbaus ist das Vertex 80v Fouriertransform-Infrarotspektrometer (FTIR) von Bruker, das wiederum an eine kundenspezifisch angefertigte UHV-Kammer angebunden ist. In dieser Kammer können dünne Filme durch thermisches Verdampfen hergestellt und während der Präparation direkt vermessen werden. Im Spektrometer stehen ein Globar und eine Wolframglühlampe als Anregungsquellen sowie 6 Detektoren zur Verfügung. Auf diese Weise kann ein spektraler Bereich von $10 \text{ } 1/\text{cm}$ bis $12800 \text{ } 1/\text{cm}$ abgedeckt werden. Die theoretischen Grundlagen der Methode sowie weitere Details des Aufbaus werden in Abschnitt 4.6.2 näher ausgeführt.

4.4 Probenpräparation

4.4.1 Allgemeines

Die Präparation der organischen Schichten bzw. Grenzflächen in dieser Arbeit erfolgte durch thermisches Verdampfen der Materialien in der Organik-Kammer. Als Substrate wurden ca. 1 mm dicke Glasplatten verwendet, die mit einer 150 nm dicken Indium-Zinn-Oxid-Schicht beschichtet sind und auf eine Größe von rund 1,5 cm auf 1,5 cm zugeschnitten wurden.

Zu Beginn eines jeden Experiments wurden die Substrate in einem zweistufigen Prozess gereinigt: Der erste Schritt bestand aus einer 15 minütigen Reinigung mit Aceton im Ultraschallbad. Dieselbe Prozedur wurde mit Isopropanol wiederholt. Um Lösungsmittelreste auf der Oberfläche zu verhindern, wurden die Substrate mit einer Stickstoffpistole trocken geblasen. Nachdem die gereinigten Substrate auf einen Probenträger aufgeschraubt waren, wurden sie über die Schleuse der Photoemissionseinheit direkt ins UHV-System eingebracht.

Zur thermischen Verdampfung der Materialien wurden in der Arbeitsgruppe selbst konzipierte und gebaute Verdampfungsquellen verwendet. Eine Modellzeichnung einer solchen Quelle ist in Abbildung 4.6 gezeigt. Das Herzstück stellt ein zylinderförmiger Aluminiumoxidtiegel dar, in dem sich das pulverförmige organische Material befindet. Das Material wird über einen Tantaldraht geheizt, der um den Tiegel gewickelt ist. Zur elektrischen Isolation des Drahts werden dünne Aluminiumoxidröhrchen verwendet. Dieser Quellenkopf wird mit einer Kupfermanschette an einen Gewindestab fixiert, der auf den UHV-Flansch montiert ist. Die Quellentemperatur wird mit einem Nickel-Chrom-Nickel Thermoelement kontrolliert, das an der Außenseite des Tiegels angebracht ist.

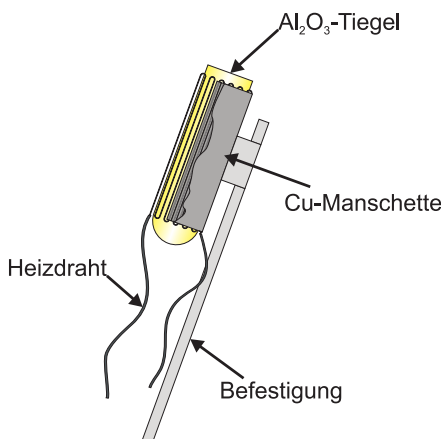


Abbildung 4.6: Skizze einer in der Arbeitsgruppe selbst konstruierten Verdampfungsquelle. Das Heizen des Materials im Tiegel erfolgt über einen Tantaldraht. Zur Temperaturkontrolle ist ein Nickel-Chrom-Nickel Thermoelement eingebaut.

4.4.2 Quellenkalibration

In der Organik-Verdampfungskammer stehen keine Quarzwaagen zu Verfügung, um die Dicke der aufgedampften Schicht zu bestimmen. Aus diesem Grund muss vor der eigentlichen Probenpräparation eine Quellenkalibration erfolgen. Ziel hierbei ist es, den Zusammenhang zwischen Depositionsrate R , Quellentemperatur T und Quellenstrom I zu ermitteln. Die Depositionsrate ergibt sich aus der während der Zeit t abgeschiedenen Schichtdicke d :

$$R = \frac{d}{t} \quad (4.1)$$

Für eine solche Quellenkalibration werden im ersten Schritt bei verschiedenen Heizströmen und Quellentemperaturen die jeweiligen Depositionsraten bestimmt. Zur Ermittlung der Rate wird die Dicke der aufgedampften Schicht mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie bestimmt. Wird eine dünne Schicht des (organischen) Materials auf das Substrat aufgebracht, so reduziert sich die Intensität der Substratmissionslinien. Für die

Intensitätsdämpfung in Abhängigkeit der Schichtdicke gilt unter Annahme von Schichtwachstum nachfolgender Ausdruck:

$$\frac{I_s}{I_0} = \exp\left(-\frac{d}{\lambda \cdot \sin(\alpha)}\right) = \exp\left(-\frac{R \cdot t}{\lambda \cdot \sin(\alpha)}\right) \quad (4.2)$$

I_0 beschreibt hierbei die integrale Intensität der Substratemissionslinie vor und I_s die entsprechende Intensität nach dem Bedampfungsschritt. λ gibt die mittlere freie Weglänge der Photoelektronen in der Schicht und α den Winkel zwischen Probenoberfläche und Analysator (in dieser Arbeit stets 90°) an. Diese Methode zur Schichtdickenbestimmung lässt sich nur dann anwenden, wenn die Substratemissionslinien noch sichtbar sind. Bei den verwendeten ITO-Substraten wurde die In3d-Linie als intensitätsstärkste Linie zur Auswertung verwendet. Die mittlere freie Weglänge wurde nach einer Formel von Paul, Penn und Tanuma berechnet, wobei die Zahl der Valenzelektronen, die Dichte und die Größe der Energielücke in die Berechnungen mit eingehen [69].

Nachdem für die einzelnen Quelleneinstellungen die jeweiligen Depositionsraten bestimmt worden sind, muss ein Zusammenhang zwischen Rate und der Temperatur hergestellt werden. Hierzu wird die Clausius-Claperonsche Gleichung zu Rate gezogen, die die Steigung der Phasengrenzlinie zwischen fest und gasförmig im Phasendiagramm in Abhängigkeit der Temperatur beschreibt.

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{vap}}{T(V_{m,g} - V_{m,s})} \quad (4.3)$$

ΔH_{vap} stellt hierbei die Verdampfungsenthalpie und p den Dampfdruck dar. $V_{m,g}$ und $V_{m,s}$ beschreiben die molaren Volumina von Gas und Festkörper. Unter Einbeziehung der idealen Gasgleichung und der Näherung, dass das molare Volumen des Festkörpers deutlich kleiner ist als das des Gases, lässt sich Gleichung 4.3 wie folgt umschreiben:

$$\frac{dp}{p} = \frac{\Delta H_{vap}}{R_G \cdot T^2} dT \quad (4.4)$$

Bei R_G handelt es sich um die ideale Gaskonstante. Die Depositionsrate ist proportional zum Dampfdruck. Aus diesem Grund wird Gleichung 4.4 beidseitig integriert. Die Abhängigkeit der Depositionsrates von der Quellentemperatur folgt einem Arrheniusgesetz.

$$R \approx p = p_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_{vap}}{R_G \cdot T}\right) \quad (4.5)$$

Wird somit die Depositionsrates doppeltlogarithmisch über der reziproken Temperatur in Kelvin aufgetragen, ist gemäß Gleichung 4.5 zu erwarten, dass eine Gerade durch die Datenpunkte gelegt werden kann. Dies ist in Abbildung 4.7 a für das Material HTM-D gezeigt. Die eigentliche Quellenansteuerung verläuft jedoch nicht über das Einstellen einer bestimmten Temperatur, sondern über die Vorwahl einer bestimmten Stromstärke. Somit muss noch ein Zusammenhang zwischen der Stromstärke und der Temperatur hergestellt werden. Empirische Untersuchungen haben gezeigt, dass hier eine lineare Abhängigkeit vorliegt. Dies ist für HTM-D im Temperaturbereich zwischen 235 °C und 275 °C in Abbildung 4.7 dargestellt.

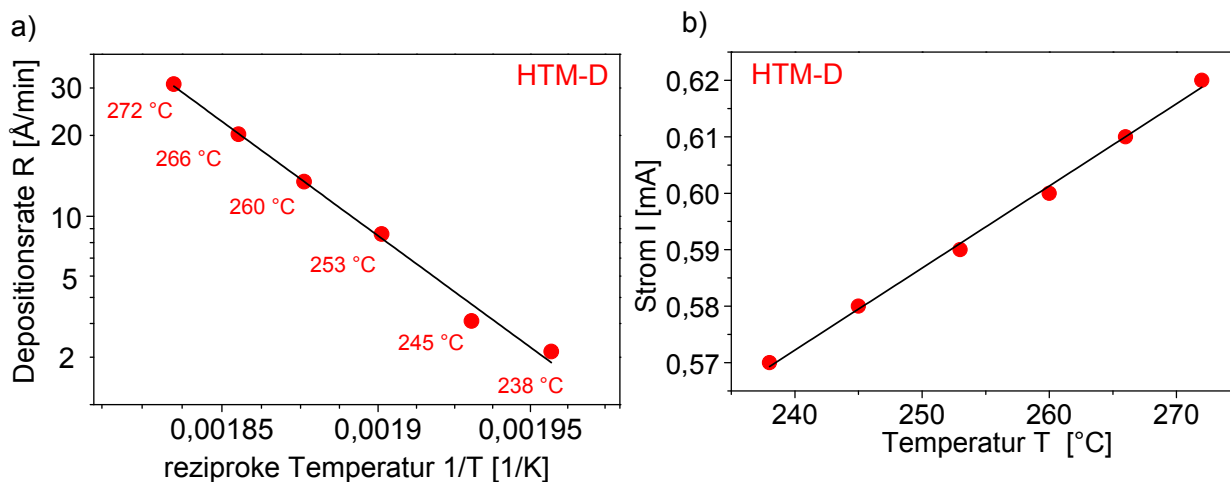


Abbildung 4.7: a) Arrheniusplot der Depositionsrates über der reziproken Temperatur in K für HTM-D. b) Zwischen der Stromstärke I der Quelle und der entsprechenden Quelltemperatur liegt ein linearer Zusammenhang vor. Somit kann eine Verbindung zwischen den Quelleneinstellungen (also der Stromstärke) und der Depositionsrates von HTM-D hergestellt werden.

4.5 Photoelektronenspektroskopie

Die Photoelektronenspektroskopie stellt ein wichtiges Instrument zur Analyse von Oberflächen und Grenzflächen dar. Neben der Bestimmung der chemischen Zusammensetzung oder der Differenzierung verschiedener Oxidationsstufen, wird die Methode vorwiegend zur Charakterisierung von elektronischen Material- und Kontakteigenschaften verwendet. Mittels Photoelektronenspektroskopie kann die Austrittsarbeit des Materials, das Ionisationspotential und die Lage des HOMOs in Bezug zum Fermi-niveau ermittelt werden. Ein weiteres wichtiges Einsatzgebiet stellt die Bestimmung der elektronischen Anpassung an Grenzflächen dar. Die Oberflächensensitivität der Methode liegt bei 5-30 Å.

4.5.1 Funktionsprinzip

Der Photoelektronenspektroskopie liegt der äußere photoelektrische Effekt zu Grunde. Hierbei werden Elektronen mit hochenergetischer elektromagnetischer Strahlung angeregt, sodass sie das Vakuumniveau erreichen und damit aus der Probenoberfläche ausgelöst werden. Im Fall der XPS (Röntgenphotoelektronenspektroskopie) erfolgt die Anregung mit Röntgenstrahlung. Mit dieser Methode können Rumpfniveaustände spektroskopiert werden. Zur Detektion des Valenzbereichs wird dagegen die UPS (Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie) verwendet, bei der UV-Strahlung zur Anregung genutzt wird. Die durch Bestrahlung emittierten Photoelektronen besitzen eine charakteristische kinetische Energie, die davon abhängt, aus welchem Orbital die Elektronen stammen. Das Messprinzip der Photoelektronenspektroskopie besteht darin, die Anzahl der Photoelektronen energiedispersiv zu detektieren. Auf Grund der Energieerhaltung ist es möglich, anhand der kinetischen Energie unter Kenntnis der Anregungsenergie die Bindungsenergie des Photoelektrons zu bestimmen. Die Bindungsenergie bezieht sich hierbei stets auf

das Fermi-niveau als Referenzniveau. Dies ist in Abbildung 4.8 dargestellt. Es lässt sich formulieren:

$$h\nu = E_B + \phi_P + E_{Kin} \quad \Rightarrow \quad E_B = h\nu - \phi_P - E_{Kin} \quad (4.6)$$

Hierbei bezeichnet $h\nu$ die Lichtenergie der anregenden Strahlung, E_B die Bindungsenergie, E_{Kin} die kinetische Energie und ϕ_P die Austrittsarbeit des Materials. Da Probe und Spektrometer im elektrischen Kontakt stehen, gleichen sich ihre Fermi-niveaus an. Es bildet sich eine Kontaktpotentialdifferenz aus, die die Photoelektronen beim Eintritt ins Spektrometer überwinden müssen. Damit verändert sich auch die kinetische Energie der Photoelektronen bei ihrer Detektion im Spektrometer. Die kinetische Energie im Spektrometer wird im Folgenden als \tilde{E}_{Kin} bezeichnet. Die Kontaktpotentialdifferenz entspricht der Austrittsarbeitendifferenz von Spektrometer (ϕ_{Spek}) und Probe. Damit gilt:

$$\tilde{E}_{Kin} = E_{Kin} + (\phi_P - \phi_{Spek}) \quad (4.7)$$

Aus Gleichung 4.6 und 4.7 ergibt sich, dass die im Spektrometer gemessene kinetische Energie der Elektronen nur noch von der Austrittsarbeit des Spektrometers, nicht jedoch mehr von der Austrittsarbeit der Probe abhängt. Dies lässt sich in Gleichung 4.8 und in Abbildung 4.8 erkennen.

$$E_B = h\nu - \phi_P - [\tilde{E}_{Kin} - (\phi_P - \phi_{Spek})] = h\nu - \tilde{E}_{Kin} - \phi_{Spek} \quad (4.8)$$

Mit Hilfe einer sauberen Metallprobe lässt sich die Austrittsarbeit des Spektrometers bestimmen. Hierzu wird das Fermi-niveau des Metalls gemessen und als Nullpunkt der Bindungsenergieskala gesetzt.

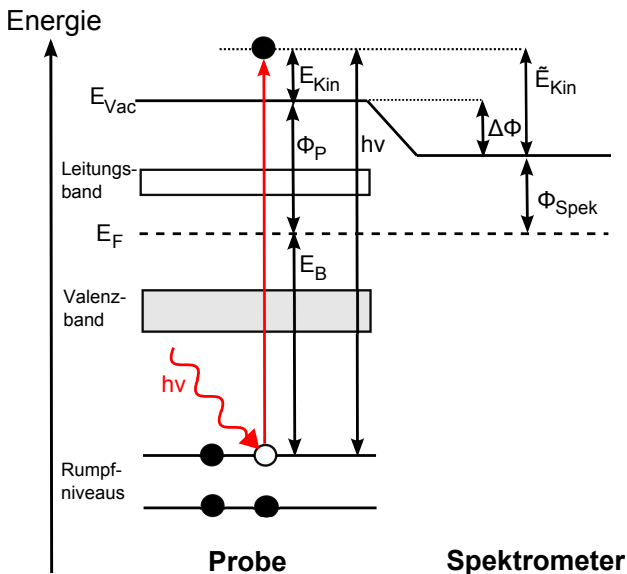


Abbildung 4.8: Energieschema für den Photoemissionsprozess. Da der Photoemissionsprozess ein elastischer Streuprozess ist, teilt sich die Anregungsenergie in Bindungsenergie, Austrittsarbeit der Probe und kinetische Energie der Photoelektronen auf. Bei Eintritt der Photoelektronen in das Spektrometer muss eine Potentialdifferenz überwunden werden, die die kinetische Energie der Photoelektronen verändert.

4.5.2 Spektrale Charakteristika

Im Folgenden werden die spektralen Charakteristika von XP-Spektren beschrieben. Ebenfalls wird auf die Auswertung und die Eigenschaften der UP-Spektren (Sekundärelektronenkante und Valenzbereich) näher eingegangen.

Rumpfniveaumissionslinien

In einem XP-Spektrum werden bei den charakteristischen Bindungsenergien der Atomorbitale die Rumpfniveaumissionslinien der einzelnen Elemente detektiert. Diese stammen nur von elastisch gestreuten Photoelektronen. Es ist zu beachten, dass die genaue energetische Lage der Emissionslinie vom Endzustand, dem sogenannten final-state, der Elektronenhülle nach Emission des Photoelektrons bestimmt wird. Die Aufspaltung von Emissionslinien in Multipletts stellt ein typisches Merkmal des Endzustands dar. Grund hierfür ist die Spin-Bahn-Wechselwirkung des zurückbleibenden Elektrons, die die kinetische Energie (und damit die Bindungsenergie) des Photoelektrons beeinflusst. Der Gesamtdrehimpuls j ergibt sich aus der vektoriellen Addition von Spindrehimpuls s und Bahndrehimpuls l . Für die Kopplung ergeben sich zwei Möglichkeiten:

$$j = l + s \quad \text{und} \quad j = l - s \quad (4.9)$$

In einem s-Orbital beträgt der Bahndrehimpuls $l=0$. Damit existiert unabhängig von der Richtung des Spins nur ein einziger Endzustand ($j = s = 1/2$), weshalb keine Aufspaltung der Emissionslinie auftritt. Da bei p-, d-, und f-Orbitalen der Bahndrehimpuls von Null verschieden ist, ergeben sich jeweils zwei Endzustände. Damit werden in diesen Fällen stets Dubletts detektiert. Das Intensitätsverhältnis der beiden aufgespaltenen Emissionslinien ist über $(l + 1)/l$ definiert. So ergibt sich im Fall eines p-Orbitals ein Intensitätsverhältnis von 1:2, im Fall eines d-Orbitals ein Verhältnis von 2:3 und im Fall eines f-Orbitals von 3:4.

Neben den Endzustandseffekten reagiert das emittierte Photoelektron auch auf Potentialänderungen der Umgebung, die sich beispielsweise durch Ladungstransfer an Grenzflächen ergeben. Somit ist es möglich, die Ausbildung einer Raumladungszone an einer Grenzfläche mittels Photoelektronenspektroskopie zu detektieren. Hierbei tritt eine energetische Verschiebung aller beteiligten Emissionslinien auf. Auch lokale Potentialänderungen, wie die chemische Umgebung eines Atoms oder sein Oxidationszustand, beeinflussen die Bindungsenergieposition eines Photoelektrons. Grund hierfür ist die Abhängigkeit der Bindungsenergie von der Elektronendichteverteilung in der Elektronenhülle. Dieser Effekt wird als chemische Verschiebung (chemical shift) bezeichnet. Im Fall eines oxidierten Atoms liegt beispielsweise eine verringerte Elektronendichte vor. Da jedoch die Kernladung dieses Atoms durch Oxidation unverändert bleibt, spüren die Elektronen eine stärkere Anziehung, was zu einer reduzierten kinetischen Energie und damit einer höheren gemessenen Bindungsenergie der emittierten Photoelektronen führt. Auch verschiedene Bindungspartner bzw. Bindungsarten verursachen eine chemische Verschiebung. Somit können gerade anhand des C1s-Spektrums organischer Moleküle Rückschlüsse auf die

Bindungsverhältnisse gezogen werden. Dies wird in Abschnitt 6.1 näher erläutert. Die chemische Verschiebung wird üblicherweise als initial-state Effekt behandelt, also einen Effekt, der nicht durch den Photoemissionsprozess ausgelöst wird, sondern eine intrinsische Materialeigenschaft darstellt.

Augerlinien

Die Emission von Augerelektronen stellt einen Nachfolgeprozess der Photoemission dar. Dieser ist schematisch in Abbildung 4.9 gezeigt. Bei der Photoemission entsteht ein Loch in einem Rumpfniveau. Dieses Loch wird nun durch ein Elektron aus einer höheren Schale aufgefüllt. Die dabei freiwerdende Energie wird an ein anderes Elektron, das sogenannte Augerelektron, weitergegeben. Das Augerelektron stammt aus einer schwächer gebundenen Schale und wird ins Vakuum emittiert. Die in den XP-Spektren auftretenden Augeremissionslinien werden mit drei Buchstaben benannt. Hierbei gibt der erste Buchstabe die Schale des Photolochs, der zweite die Ursprungsschale des Elektrons, das relaxiert und der dritte Buchstabe die Schale des Augerelektrons an. Im Gegensatz zum Photoemissionsprozess ist der Augerprozess unabhängig von der Energie der anregenden Strahlung.

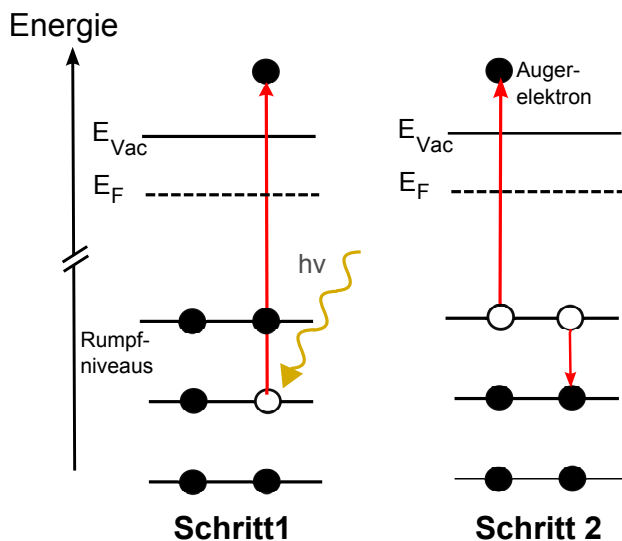


Abbildung 4.9: Schematische Darstellung des Augerprozesses. Das durch den Photoemissionsprozess entstandene Photoloch (Schritt 1) wird durch ein Elektron aus einer höheren Schale aufgefüllt, wobei die dabei freiwerdende Energie an ein anderes Elektron abgegeben wird. Es kommt zur Emission dieses Elektrons aus der Probe.

Neben Rumpfniveau- und Augerlinien können auch noch Shake-up- bzw. Shake-off-Satellitenlinien auftreten. Hierbei verlieren Photoelektronen durch Anregung über die Energielücke einen Teil ihrer Energie und erscheinen automatisch bei höheren Bindungsenergien.

Sekundärelektronenkante

Sekundärelektronen beschreiben den Untergrund eines Photoemissionsspektrums. Hierbei handelt es sich um inelastisch gestreute oder sekundär angeregte Photoelektronen. Ab einem bestimmten Energiewert unterhalb der maximal messbaren Bindungsenergie steigt die Intensität der Sekundärelektronen plötzlich an. Die maximal mögliche Bindungsenergie, die detektiert werden kann, entspricht der Anregungsenergie der elektromagnetischen Strahlung reduziert um die Austrittsarbeit der Probe. Die Sekundärelektronen

an der sogenannten Sekundärelektronenkante (SK) besitzen eine kinetische Energie von 0 eV. Unter Kenntnis der Anregungsenergie der Strahlung lässt sich somit aus der energetischen Position der Sekundärelektronenkante die Austrittsarbeit der Probe bestimmen. Dies ist in Gleichung 4.10 verdeutlicht.

$$E_B = h\nu - \phi_P - E_{Kin} \quad E_{Kin}(SK) \equiv E_{Kin} = 0 \rightarrow \phi_P = h\nu - E_B(SK) \quad (4.10)$$

In einem experimentellen Spektrum wird eine Gerade an die Sekundärelektronenkante angepasst. Ihr Schnittpunkt mit der x-Achse entspricht der energetischen Position der Sekundärelektronenkante. Das Sekundärelektronenkantenspektrum wird mit einer zusätzlichen Beschleunigungsspannung (Bias) von 2,5 V aufgenommen.

4.5.3 Kalibration der Spektren

Die detektierten Photoemissionsspektren müssen vor Beginn der Datenauswertung mit Hilfe von Metallstandards kalibriert werden, sodass die Fermienergie bei 0 eV liegt und die Energieachse linear ist.

4.5.4 Oberflächenempfindlichkeit

Eine der wichtigsten Eigenschaften der Photoelektronenspektroskopie stellt ihre hohe Oberflächenempfindlichkeit dar. Diese wird durch die mittlere freie Weglänge der Photoelektronen λ im Material bestimmt. λ ist eine Funktion der kinetischen Energie der Photoelektronen, wie es die sogenannte „Badewannenkurve“ in Abbildung 4.10 zeigt. Die Variation der freien Weglänge für unterschiedliche Materialien ist sehr gering. Die größte Oberflächenempfindlichkeit mit einer mittleren freien Weglänge von rund 5 Å wird bei einer kinetischen Energie von 50 eV erreicht. Bei höheren kinetischen Energien folgt λ näherungsweise einem wurzelförmigen Verlauf.

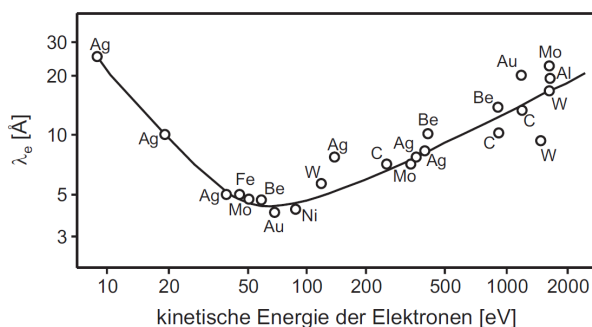


Abbildung 4.10: Abhängigkeit der mittleren freien Weglänge von der kinetischen Energie der Photoelektronen. Die zugrunde liegende Kurve wird auf Grund ihrer Form „Badewannenkurve“ genannt.

4.5.5 Instrumentelles

Strahlungsquellen

Das in dieser Arbeit benutzte Photoemissionsspektrometer verwendet zur Anregung der Rumpfniveauelektronen eine monochromatische Aluminium-Röntgenröhre. Die Energie

der AlK_α -Strahlung beträgt 1486,6 eV mit einer Linienbreite von 0,4 eV. Der Messfleck hat in der Regel eine Größe von $200\,\mu\text{m}$, kann bei Bedarf jedoch bis zu einer Größe von $10\,\mu\text{m}$ reduziert werden. Zur Aufnahme von UP-Spektren steht eine differenziell gepumpte He-Gasentladungslampe zur Verfügung. Bei der Gasentladung treten verschiedene charakteristische Emissionen auf. Die Intensitätsverhältnisse der entsprechenden Linien lassen sich durch den Heliumdruck der Lampe beeinflussen. Bei einem Druck von $1\cdot 10^{-1}$ mbar dominiert die HeI-Emission mit einer charakteristischen Energie von 21,22 eV. Wird der Druck in der Lampe reduziert, dominiert die HeII-Emission. Die charakteristische Energie dieser Emissionslinie beträgt 40,8 eV.

Analysator

Die energiedispersive Trennung der Photoelektronen erfolgt über einen konzentrischen hemisphärischen Analysator (CHA=concentric hemispherical analyzer). Ein solcher Analysator besteht aus zwei konzentrisch angeordneten Halbkugeln mit unterschiedlichen Radien (R_1 und R_2), zwischen denen eine Potentialdifferenz ΔU anliegt. Das in Folge der Ablenkspannung ΔU anliegende elektrische Feld lenkt die in den Analysator eintretenden Photoelektronen in Abhängigkeit ihrer kinetischen Energie unterschiedlich stark ab. Nur diejenigen Elektronen, deren Flugbahn dem mittleren Radius $R_0 = (R_1 + R_2)/2$ entspricht, können den Analysator erfolgreich passieren und werden danach detektiert. Dies ist in Abbildung 4.11, die einen Querschnitt eines CHAs zeigt, verdeutlicht. Die Detektion der Photoelektronen erfolgt noch bis zu einer Abweichung der kinetischen Energie von $\pm 5\%$ [70]. Alle anderen Elektronen werden an den Analysatorwänden absorbiert. Die Energie der Elektronen, die den Analysator auf der Äquipotentiallinie R_0 durchqueren können, wird als Passenergie E_{pass} bezeichnet. Zwischen Passenergie, den Radien der Analysatorhalbkugeln und der Ablenkspannung gilt folgender Zusammenhang:

$$E_{\text{pass}} = \frac{e\Delta U}{\frac{R_2}{R_1} - \frac{R_1}{R_2}} \quad (4.11)$$

Um nun die Elektronen mit den verschiedenen kinetischen Energien detektieren zu können, wäre es möglich die Ablenkspannung und damit die Passenergie der Elektronen zu variieren. Auf diese Weise ändert sich jedoch die relative Auflösung R_{An} des Analysators, wie in Gleichung 4.12 zu erkennen ist.

$$R_{\text{An}} = \frac{\Delta E_d}{E_{\text{pass}}} = \frac{W}{2R_0} + \frac{\alpha^2}{4} \quad (4.12)$$

Hierbei bezeichnet ΔE_d die absolute Auflösung, die der Halbwertsbreite entspricht. W gibt die Breite des Eintrittsspals in den Analysator und α den Akzeptanzwinkels des Analysators an. Um ein Spektrum mit einer über den kompletten spektralen Bereich konstanten Auflösung aufnehmen zu können, wird dem Analysator ein komplexes Linsensystem vorgeschaltet. Dieses Linsensystem bremst oder beschleunigt die Photoelektronen durch eine Retardierspannung auf eine konstante Passenergie. Somit wird der zu untersuchende Energiebereich durch Variation des elektrischen Brems- bzw. Beschleunigungsfeldes durchgeführt.

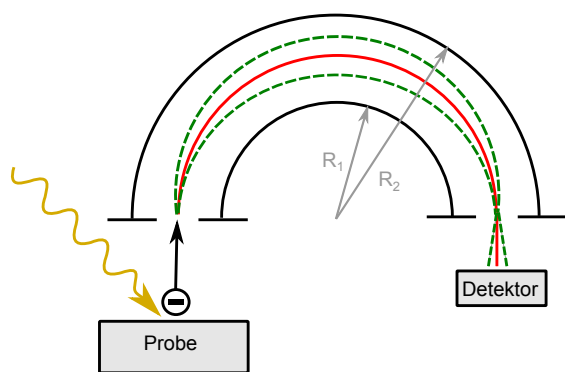


Abbildung 4.11: Skizzierter Querschnitt durch einen konzentrischen hemisphärischen Analysator. Elektronen auf der roten Flugbahn besitzen genau die Passenergie E_{pass} .

Detektor

Die Messung der Intensität der Photoelektronen bei einer bestimmten Energie erfolgt über Channeltrons. Ihre Aufgabe besteht darin, das kleine Signal der ankommenden Photoelektronen zu verstärken. Bei einem Channeltron handelt es sich um ein im Inneren metallisch beschichtetes Glasrohr, an das eine Extraktionsspannung angelegt wird. Die Funktionsweise basiert auf einem Kaskadenprozess, ähnlich wie bei einem Sekundärelektronenvervielfacher. Das in dieser Arbeit verwendeten Spektrometer nutzt mehrere parallele Channeltrons, um auch Elektronen mit einer leicht von der Passenergie abweichenden Energie detektieren zu können. Auf diese Weise reduziert sich die Messdauer erheblich.

4.5.6 Elektronische Charakterisierung organischer Halbleiter

Allgemeines

Wie im vorangegangenen Abschnitt erwähnt, lassen sich mittels Photoelektronenspektroskopie die elektronischen Eigenschaften eines Materials wie Austrittsarbeit, Ionisationspotential und Fermi-niveauposition ermitteln. Dies soll am Beispiel des organischen Halbleiters TH-B verdeutlicht werden. Zur Bestimmung der Austrittsarbeit wird zunächst der Bindungsenergiewert der Sekundärelektronenkante benötigt. Das entsprechende Photoemissionsspektrum der Sekundärelektronen ist in Abbildung 4.12 a gezeigt. Die Austrittsarbeit ergibt sich dann als Differenz zwischen Anregungsenergie der Strahlung (hier: 21,22 eV) und der Bindungsenergie der Sekundärelektronenkante. Für TH-B beträgt die Austrittsarbeit 3,44 eV. Aus dem in Abbildung 4.12 b dargestellten Valenzspektrum kann die HOMO-Einsatzkante in Referenz zum Fermi-niveau bestimmt werden. Die Ermittlung der HOMO-Einsatzposition erfolgt über den Schnittpunkt zweier Tangenten, wie es im gezeigten Valenzspektrum verdeutlicht ist. Es ergibt sich ein Wert von 2,10 eV. Dieser Wert plus der ermittelten Austrittsarbeit führt zum Wert des Ionisationspotentials von $I_p = 5,54$ eV. Die energetische Struktur von TH-B ist in Abbildung 4.12 c in Form eines Andersondiagramms zusammengefasst. In dieser Abbildung ist die Lage des LUMOs nur mit einer Punktklinie eingezeichnet, da die energetische Position dieses Niveaus nicht direkt (also mittels IPES) bestimmt werden konnte. Statt dessen wurde die UPS-/IPES-Lücke

aus der optischen Lücke und Gleichung 3.2 ermittelt². Die Elektronenaffinität, d.h. die Energiedifferenz zwischen Vakuumniveau und LUMO, lässt sich aus dem Ionisationspotential minus der UPS-/IPES-Lücke bestimmen. Im Fall von TH-B ergibt sich ein Wert von 2,54 eV für die Elektronenaffinität.

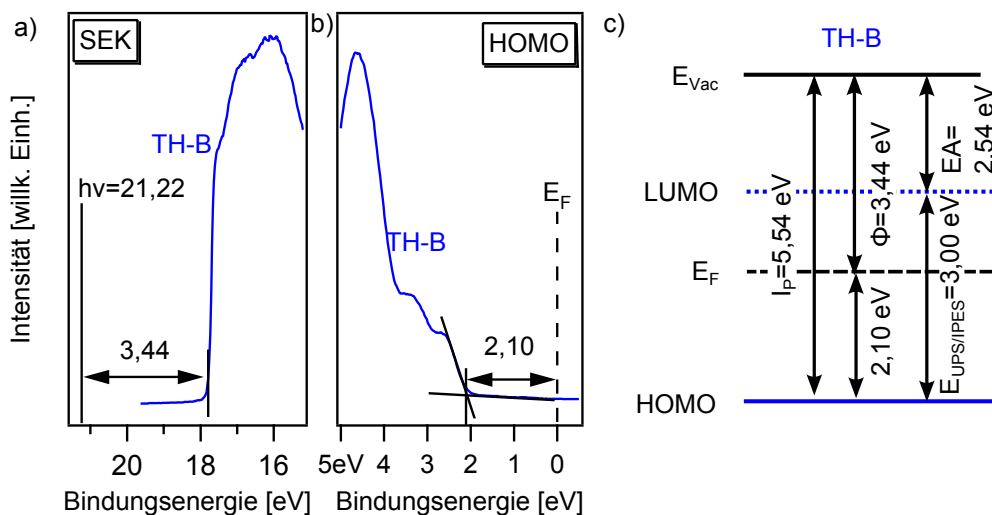


Abbildung 4.12: a) Sekundärelektronenkante und b) Valenzspektrum im Bereich des HOMOs von TH-B. c) Andersondiagramm von TH-B.

Vorgehen bei der elektronischen Charakterisierung

Während es bei gut leitfähigen anorganischen Halbleitern genügt, eine einzige dicke Schicht zu charakterisieren, um die intrinsischen Materialeigenschaften zu bestimmen, sieht die Situation bei organischen Halbleitern deutlich komplexer aus. Die zu spektroskopierende Schicht des organischen Halbleiters muss eine Mindestdicke aufweisen, so dass keine Substrateinflüsse die elektronischen Materialeigenschaften überlagern. Andererseits darf die gewählte Schichtdicke nicht zu groß sein, da sonst Aufladungseffekte die Messwerte verfälschen. Was dies im einzelnen bedeutet, wird im Folgenden am Beispiel des Isomers TH-B näher erläutert. Hierzu wurde TH-B schichtweise durch thermisches Verdampfen auf Ar^+ -ionengeätztes ITO abgeschieden, wobei jede Schicht mittels XPS und UPS charakterisiert wurde. Die ITO-Substratschicht war auf Glas als Trägermaterial aufgebracht. Die Schichtpräparation wurde in 9 Schritten durchgeführt. Hierbei betrug die Schichtdicke im ersten Aufdampfschritt 29 \AA und im letzten Schritt 310 \AA . Die entsprechenden Photoemissionsspektren sind in Abbildung 4.13 dargestellt. Hierbei wurden pro Schicht die Detailspektren der C1s-, der N1s- und der O1s-Rumpfniveaumissionslinien aufgenommen, da TH-B aus diesen drei Elementen (plus Wasserstoff) aufgebaut ist. Außerdem wurden jeweils die Spektren der Sekundärelektronenkante sowie des Valenzbereichs gemessen. Um die Veränderung der HOMO-Position besser erkennen zu können, ist eine Vergrößerung des entsprechenden Bereichs im Valenzspektrum separat im rechten Bild der unteren Reihe dargestellt.

Bei Betrachtung von Abbildung 4.13 lässt sich vor allem in den UP-Spektren (untere Reihe) beobachten, dass mit zunehmender TH-B-Dicke eine energetische Verschiebung

² Das Absorptionsspektrum von TH-B wurde von der Merck KGaA aufgenommen und ausgewertet.

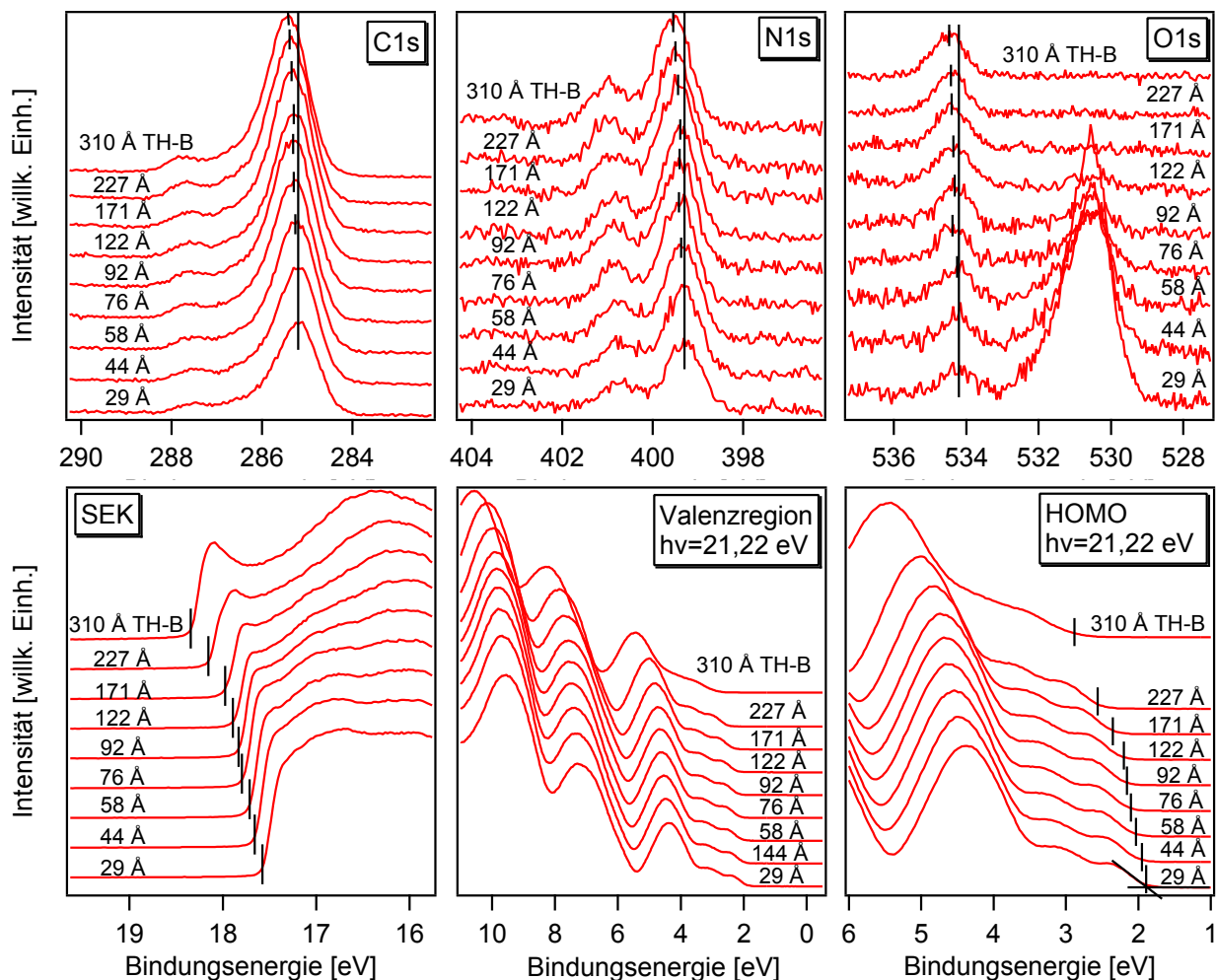


Abbildung 4.13: (obere Zeile) Detailspektren der C1s-, der N1s- und der O1s-Rumpfniveaumissionslinien von schichtweise aufgedampftem TH-B. (untere Zeile) Spektren der Sekundärelektronenkante und des Valenzbereichs sowie eine vergrößerte Darstellung des HOMOs der jeweiligen TH-B Schichten.

der Sekundärelektronenkante und des HOMOs zu höheren Bindungsenergien auftritt. Im Fall der Rumpfniveaumissionslinie werden ebenfalls mit wachsender TH-B-Dicke höhere Bindungsenergien gemessen. Im Vergleich zu den UP-Spektren bleibt jedoch die Bindungsenergie im Bereich zwischen 76 Å und 171 Å scheinbar konstant.

Um nun genauere Aussagen über die Veränderung der Bindungsenergie in Abhängigkeit der TH-B-Schichtdicke machen zu können, sind die entsprechenden Energiewerte der einzelnen Schichten in Abbildung 4.14 über der TH-B-Dicke aufgetragen. Im Fall der Rumpfniveaumissionslinien wurde jeweils die Position des Maximums mittels einer Gauss-Lorentz-Anpassung bestimmt. Um die schichtdickenabhängigen Änderungen der Bindungsenergien miteinander vergleichen zu können, sind die Datenpunkte so gegeneinander verschoben, dass eine Überlagerung im Bereich der ersten vier Schichten auftritt. Bis zu einer Schichtdicke von 76 Å tritt eine parallele Verschiebung der Rumpfniveaumissionslinien, der HOMO-Einsatzkante und der Sekundärelektronenkante zu höheren Bindungsenergien auf. In Abbildung 4.14 ist dieser Bereich mit I markiert. Mit weiter zunehmender TH-B Dicke werden bis zu einer Schichtdicke von 171 Å (Bereich II) keine energetischen Veränderungen im Fall der Rumpfniveaumissionen beobachtet.

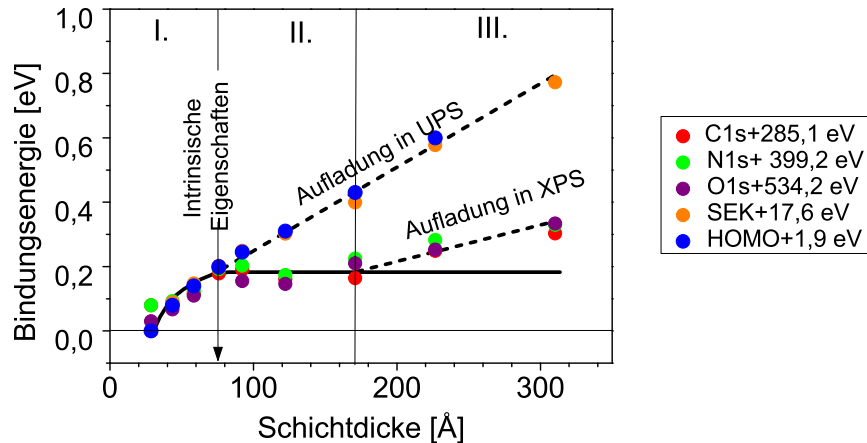


Abbildung 4.14: Energetische Position der einzelnen Emissionslinien in Abhängigkeit der aufgedampften TH-B Schichtdicke. Die durchgezogene Linie zeigt den energetischen Verlauf an, wenn keine Aufladung auftritt. Im Fall der HOMO-Position und der Sekundärelektronenkante sind jedoch oberhalb einer Schichtdicke von 76 Å bzw. im Fall der drei Rumpfniveaumissionslinien ab einer Schichtdicke von 171 Å Aufladungseffekte zu verzeichnen.

In den UP-Spektren ist dagegen eine kontinuierliche Verschiebung zu höheren Bindungsenergien zu beobachten. Somit entspricht die in Bereich I bestimmte Verschiebung der Emissionslinien einer Bandverbiegung in Folge unterschiedlicher Fermi-niveaupositionen zwischen Substrat und der aufgedampften Schicht vor Kontakt. Dementsprechend wären die an diesen Schichten bestimmten Eigenschaften noch vom Substrat, im vorliegenden Fall also vom ITO beeinflusst. Anhand der im Bereich II enthaltenen Schichten lassen sich dagegen die intrinsischen Energiepositionen des C1s-, des N1s- und des O1s-Niveaus von TH-B ermitteln, weil die Bindungsenergien konstant bleiben. Im Bereich II verlaufen die HOMO-Einsatzkante und die Sekundärelektronenkante jedoch nicht mehr parallel zu den entsprechenden XP-Linien. Diese Tatsache zeigt, dass hier eine Aufladung der Schichten im Fall der UP-Messung stattfindet und damit die energetische Position von HOMO-Einsatzkante und Sekundärelektronenkante verfälscht. Der Begriff der Aufladung soll im nachfolgenden Abschnitt näher erläutert werden. Somit können die intrinsischen Eigenschaften von TH-B nur an der 76 Å dicken Schicht bestimmt werden. Diese Schicht ist dick genug, sodass kein Substrateinfluss mehr existiert, allerdings noch so dünn, dass keine Aufladungseffekte im Fall der UP-Spektren auftreten. An dieser Schicht wurde die in Abbildung 4.12 gezeigte Charakterisierung von TH-B durchgeführt. Bei Betrachtung von Abbildung 4.14 fällt auf, dass im Bereich III, d.h. bei Schichtdicken oberhalb von 171 Å, auch bei den Rumpfniveaumissionslinien eine Verschiebung zu höheren Bindungsenergien auftritt. Diese Verschiebung ist mit einer Strichlinie gekennzeichnet und weicht deutlich von der durchgezogenen schwarzen Linie ab, die den (theoretischen) energetischen Verlauf aller Emissionslinien in Abhängigkeit der Schichtdicke ohne Aufladungseffekt zeigt. Damit ist zu erkennen, dass auch bei den vorliegenden XP-Messungen Aufladungseffekte auftreten. Diese sind allerdings erst bei deutlich dickeren Schichten als im Fall der UP-Messungen zu beobachten.

Das gezeigte Beispiel von TH-B verdeutlicht, dass im Fall von organischen Halbleitermaterialien mit großen Energielücken ein sehr sorgfältiges Vorgehen bei der Bestimmung der intrinsischen Materialeigenschaften notwendig ist. Hierzu ist es unumgänglich, das

jeweilige Material schrittweise zu präparieren, Photoemissionsmessungen an jeder dieser Schichten vorzunehmen und die XP- und UP-Messungen gewissenhaft miteinander zu vergleichen. Nur so kann eine Überlagerung der intrinsischen Materialeigenschaften mit Aufladungseffekten bzw. Substrateinflüssen ausgeschlossen werden. Ein ähnliches Vorgehen beschreiben Schlaf et al., um im Fall der Platin|GaQ₃-Oberfläche zwischen Bandverbiegung und Aufladung unterscheiden zu können [64].

Aufladung

In Abschnitt 4.5.6 wurde der Begriff der Aufladung ohne weitere Präzisierung verwendet. Lädt sich eine Schicht bei der Photoemissionsmessung auf, so führt dies dazu, dass fälschlicherweise zu hohe Werte für die Bindungsenergie ermittelt werden. Woran dies liegt, wird im Folgenden erläutert.

Die Bestrahlung einer Probe mit monochromatischer UV- bzw. Röntgenstrahlung und der nachfolgende Photoemissionsprozess führen dazu, dass ständig Elektronen von der Probenoberfläche entfernt werden. Es fließt daher ein Photostrom zwischen der Probenoberfläche und der Bezugserde des Spektrometers, um diese Oberflächenladung zu neutralisieren. Findet nun der Prozess des Nachlieferns von Ladung in zu geringem Maß statt, so kommt es zu einer positiven Aufladung der Probenoberfläche. Die emittierten Photoelektronen spüren dann die Coulombanziehungskräfte der positiven Oberflächenladung beim Verlassen der Probe. In Folge dessen sinkt ihre kinetische Energie bzw. steigt gemäß Ausdruck 4.6 ihre Bindungsenergie an. Der Prozess der Aufladung ist in Abbildung 4.15 mit Hilfe eines Energieniveaudiagramms zusammengefasst. Hierbei ist der Fall einer nicht aufgeladenen organischen Schicht in grau dargestellt. Probe und Spektrometer sind im thermodynamischen Gleichgewicht, d.h. das Fermi-niveau verläuft horizontal. Kann sich dagegen eine positive Oberflächenladung in Folge des Photoemissionsprozesses bilden, so liegt die Probenoberfläche auf einem anderen Potential als das Spektrometer. Alle Energieniveaus verschieben sich gleichermaßen zu niedrigeren Energien. Dies ist in rot gezeigt. Da jedoch im Fall einer Photoemissionsmessung die Bindungsenergie stets relativ zur Masse und damit zum Fermi-niveau des Spektrometers bestimmt wird, werden automatisch zu große Werte für die Bindungsenergie gemessen.

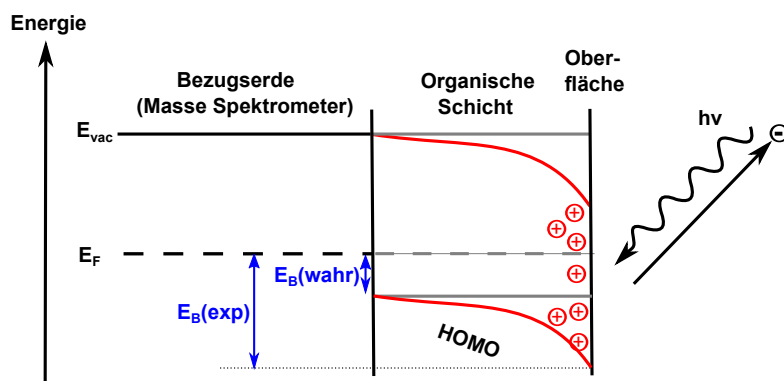


Abbildung 4.15: Schematischer Prozess der Aufladung im Energieniveaudiagramm. Rot zeigt den Fall einer aufgeladenen organischen Schicht und grau die entsprechende Darstellung ohne Aufladung. Tritt Aufladung auf, so wird ein höherer Wert für die Bindungsenergie ($E_B(exp)$) gemessen als es tatsächlich der Fall ist ($E_B(wahr)$).

Neben der Verschiebung der gemessenen Photoemissionsspektren zu höheren Bindungsenergien kann im Fall von Aufladung auch eine Verbreiterung der Spektren und damit ein Verlust der Feinstruktur beobachtet werden. Ein solches Verhalten lässt sich deutlich im Valenz- bzw. HOMO-Spektrum der 310 Å dicken TH-B-Schicht in Abbildung 4.13 erkennen. Grund für diese spektrale Verbreiterung ist eine lateral inhomogene Verteilung der Oberflächenladung.

Welche Faktoren bestimmen nun, ob und wann Aufladung einer organischen Schicht auftritt? Die Leitfähigkeit der Probe spielt hierbei eine wichtige Rolle. Diese ist proportional zur Ladungsträgerkonzentration n und der Ladungsträgerbeweglichkeit μ . Mit großen Energielücken von zumeist über 2 eV und niedrigen Beweglichkeiten im Rahmen von $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bis $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ weisen organische Halbleiter demnach deutlich geringere Leitfähigkeiten als ihre anorganischen Verwandten auf. Des Weiteren lässt sich im Fall des schichtweise deponierten TH-Bs in Abbildung 4.14 deutlich erkennen, dass bei den UP-Messungen Aufladung schon bei viel dünneren Schichten als bei den XP-Messungen eine Rolle spielt. Woran liegt dies? Da bei beiden Anregungsquellen die Photonenflussdichte in etwa gleich groß ist, muss der Wirkungsquerschnitt für die Anregung eines Photoelektrons beachtet werden. Dieser gibt die Wahrscheinlichkeit für die Photoabsorption an und hat die Dimension einer Fläche. Damit stellt er bildlich eine jedem Atomorbital zugeordnete „Trefferfläche“ dar. Yeh und Lindau berechneten diese Wirkungsquerschnitte in Abhängigkeit der Anregungsenergie der Photonen [71]. Im Folgenden soll nun der Wirkungsquerschnitt des C2p-Orbitals betrachtet werden. Da das C2p-Orbital eine Bindungsenergie von 9 eV aufweist, wird dessen Wirkungsquerschnitt in Abhängigkeit der Energie der HeI-Strahlung als repräsentativer Wert für eine UP-Messung verwendet. Bei einer Anregungsenergie von 21,22 eV beträgt der Wirkungsquerschnitt 6,1 Mb [71]. Stellvertretend für eine XP-Messung wird der Wirkungsquerschnitt des C1s-Orbitals (Bindungsenergie rund 290 eV) betrachtet. Für eine Anregungsenergie der Röntgenstrahlen von 1486,6 eV ergibt sich ein Wirkungsquerschnitt von $1,3 \cdot 10^{-2} \text{ Mb}$ [71]. Damit ist der Wirkungsquerschnitt im Fall der XP-Messungen und rund zwei Größenordnungen kleiner als im Fall der UP-Messungen. Hinzu kommt, dass die unterschiedliche Eindringtiefe des Lichts als auch die Ausbildung von Sekundärelektronen Anregungsprozesse über die Bandlücke induzieren und damit die Leitfähigkeit verändern. Somit lässt sich zusammenfassen, dass Aufladungseffekte von der Leitfähigkeit und Schichtdicke der Probe sowie vom Wirkungsquerschnitt der spektroskopierten Orbitale in Abhängigkeit der Anregungsenergie beeinflusst werden. Es ist wie im gezeigten Beispiel von TH-B nicht selten, dass organische Schichten nur bis zu Dicken von 10 nm aufladungsfrei charakterisiert werden können [72].

Automatisch stellt sich damit die Frage, wie der Aufladung entgegengewirkt werden kann. Hierbei gibt es verschiedene Ansatzpunkte. Die naheliegendste Methode besteht darin, den Photonenfluss beim Bestrahlen der Probe zu reduzieren, um den Probenstrom zu verringern. Die praktische Umsetzung dessen ist jedoch nicht immer einfach. Im Fall einer handelsüblichen He-Gasentladungslampe (wie sie auch in der vorliegenden Arbeit verwendet wurde) ist es kaum möglich, den Photonenfluss durch veränderte Einstellungsparameter zu reduzieren. Eine Verringerung des Photonenflusses kann bei einem solchen Modell nur mit Hilfe eines Filters erfolgen. Das nötige Ziel einer Reduktion des Flusses um den Faktor 100 lässt sich mit einem ca. 200 nm dicken Silizium Filter erreichen [72]. Hierbei ist zu beachten, dass typischerweise Gasentladungslampen direkt in

die Photoemissionsmesskammer integriert sind, weshalb der Einbau eines solchen Filters sich sehr aufwendig gestaltet. Weiterhin muss dabei berücksichtigt werden, dass die Benutzung eines Filters stets mit einer Verschlechterung des Signal-Rausch-Verhältnisses einhergeht.

Viele Photoemissionsanlagen sind mit einem Neutralisator ausgestattet, um auch Isolatoren untersuchen zu können. Hierbei wird ein Elektronenstrahl auf die Probe gerichtet, um die positive Oberflächenladung zu kompensieren. Die Verwendung einer solchen „Elektronendusche“ führt aber nicht automatisch dazu, dass das Fermi-niveau horizontal durch die Probe verläuft. Das Oberflächenpotential „floatet“. Damit kann der Aufladungseffekt z.B. auch überkompensiert sein. Dementsprechend ist es zwar möglich, die genaue Form eines Spektrums, jedoch nicht die exakte energetische Position zu bestimmen. Deshalb scheidet diese Methode aus.

Eine dritte Möglichkeit besteht darin, die Probe während der Photoemissionsmessung zusätzlich mit Licht einer bestimmten Wellenlänge zu bestrahlen [73, 74]. Ziel hierbei ist die Erzeugung von Exzitonen oder höheren optischen Anregungen, von denen ein Teil in freie Elektronen und Löcher zerfallen kann. Diese zusätzlichen mobilen Ladungsträger erhöhen die Leitfähigkeit der Probe, weshalb der beschriebene Prozess auch als Photoleitfähigkeit bekannt ist. Zur optischen Anregung der Elektronen vom HOMO ins LUMO muss die Energie der gewählten Strahlung mindestens so groß wie die Energielücke des organischen Halbleitermaterials sein, darf aber dessen Ionisationspotential nicht übersteigen. Im nachfolgenden Abschnitt wird die praktische Umsetzung dieser Methode in der vorliegenden Arbeit beschrieben.

Die UV-Lampe

Die in dieser Arbeit untersuchten organischen Halbleiter besitzen optische Energielücken zwischen 3,0 eV und 3,3 eV. Dies entspricht Wellenlängen zwischen 374 nm und 414 nm.³ Sollen nun Aufladungseffekte mittels zusätzlicher Bestrahlung der Probe kompensiert werden, so muss die Wellenlänge unter 374 nm liegen. Für die vorliegende Arbeit wurde eine UV-Lampe eigens dafür angefertigt. Herzstück ist eine 7 x 7 mm² große Hochleistungs-UV-LED mit einem Emissionsmaximum bei 365 nm und einer Strahlleis-

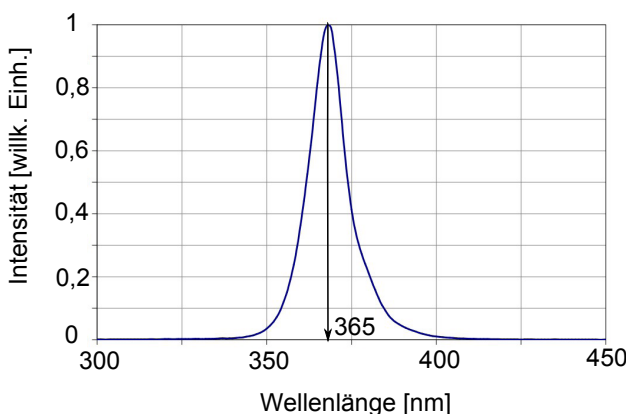


Abbildung 4.16: Emissionsspektrum der UV-LED. Das Emissionsmaximum liegt bei 365 nm. Spektrum entnommen und modifiziert aus [75].

³ Zur Bestimmung der optischen Energielücken wurde die Einsatzkante des Absorptionsspektrums verwendet. Die Messungen wurden von der Merck KGaA durchgeführt und ausgewertet.

tung von 1,2 mW. Abbildung 4.16 zeigt das Emissionsspektrum der UV-LED.

Die Beleuchtung der Probe mit der UV-LED erfolgt von außerhalb der Messkammer. Hierzu musste das bereits vorhandene Quarzglasfenster gegen ein UV-durchlässiges MgF_2 -Fenster [76] getauscht werden. Um nun den Experimentator vor der UV-Strahlung der Lampe bzw. vor der Röntgenstrahlung in der Messkammer zu schützen, wurde ein spezielles Lampengehäuse angefertigt, das vollständig mit dem Fensterflansch abschließt. Dies ist in Abbildung 4.17 a gezeigt. Zur Bündelung des Lichtes wurde zusätzlich eine asphärische Linse verwendet, die in Abbildung 4.17 b zu sehen ist. Hier ist die UV-Lampe von unten fotografiert. Weiterhin sind an der Lampe zwei Kühlkörper montiert, um die Überhitzung der LED zu verhindern.

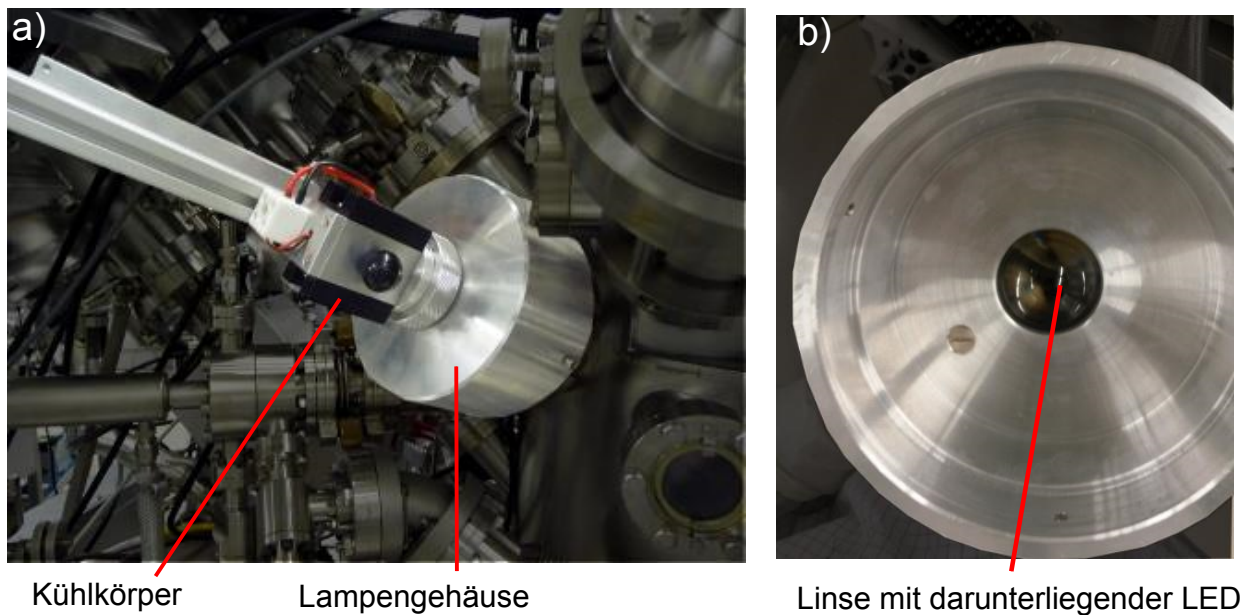


Abbildung 4.17: a) An die Photoemissionskammer montierte UV-Lampe. Das Lampengehäuse umschließt den MgF_2 -Fensterflansch vollständig. b) UV-Lampe von unten. Unter der asphärischen Linse befindet sich die UV-LED.

Anwendung der UV-LED

Wie bereits in Abschnitt 4.5.6 gezeigt wurde, laden sich Schichten des Isomers TH-B bereits bei vergleichsweise geringen Dicken von rund 10 nm auf. Aus diesem Grund soll im Folgenden die Funktionsweise der UV-Lampe an Hand von schrittweise abgeschiedenem TH-B demonstriert werden. Auch in diesem Fall wurde Ar^+ -ionengeätztes ITO auf Glas als Substrat verwendet. Die Gesamtschichtdicken, bei denen Photoemissionsmessungen durchgeführt wurden, betrugen 51 Å, 109 Å, 218 Å und 326 Å. Bei jedem Präparations-schritt wurde die C1s -Rumpfniveaumissionslinie erst ohne und danach mit zusätzlicher UV-Beleuchtung gemessen. Ebenso wurde bei der Messung des Valenzbereichs verfahren. Die entsprechenden Spektren sind in Abbildung 4.18 gezeigt. Das mit zusätzlicher UV-Bestrahlung gemessene Spektrum ist blau und das ohne UV-Beleuchtung bestimmte Spektrum rot dargestellt.

Im Fall der dünnsten TH-B-Schicht ist gemäß Abbildung 4.14 noch keine Aufladung zu erwarten. Entsprechend sind sowohl die C1s - als auch die Valenzspektren mit und ohne

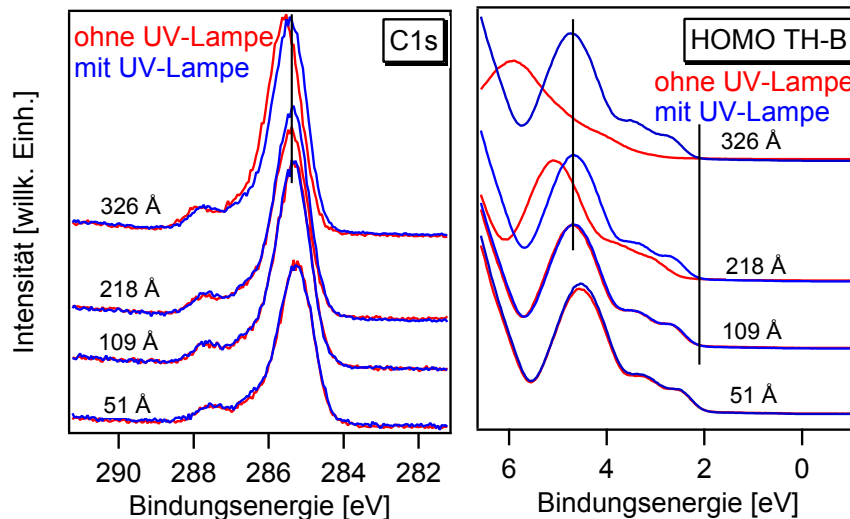


Abbildung 4.18: C1s-Rumpfniveaumissionslinien sowie Valenzspektren im Bereich des HOMOs von TH-B bei der schrittweisen Abscheidung. Für jede der vier Schichten wurden Photoemissionsmessungen durchgeführt (rot). Weiterhin wurde jedes Spektrum mit zusätzlicher UV-Beleuchtung während der Messung aufgenommen, um eine Aufladung der Probe zu verhindern (blau).

UV-Beleuchtung identisch. Diese Tatsache zeigt auch, dass die UV-Beleuchtung der Probe keine Degradation oder sonstige unerwünschten Effekte hervorruft. Die Dicke der zweiten Schicht liegt mit etwas mehr als 100 Å im Übergangsbereich, ab dem Aufladungseffekte in den UP-Spektren von TH-B auftreten können. Aber auch für diese Schicht lässt sich kein Unterschied zwischen Spektren mit und ohne UV-Bestrahlung feststellen. Im Vergleich zu den Spektren der ersten Schicht ist jedoch eine Verschiebung zu höheren Bindungsenergien zu beobachten, die die Ausbildung der Raumladungszone anzeigen. Die zweite Schicht ist allerdings so dick, dass die Ausbildung der Raumladungszone schon abgeschlossen ist und die gemessenen Bindungsenergien auch die intrinsischen Eigenschaften von TH-B repräsentieren. Somit stimmt die ermittelte HOMO-Position von 2,15 eV sehr gut mit dem in Abschnitt 4.5.6 bestimmten Wert von 2,1 eV überein. Erst im Fall der 218 Å dicken TH-B Schicht ist eine deutliche Verschiebung des ohne UV-Beleuchtung gemessenen Valenzspektrums zu höheren Bindungsenergie im Vergleich zu den Spektren der vorherigen Schicht zu beobachten. Ebenfalls wird die Feinstruktur des Valenzspektrums undeutlicher. Beide Beobachtungen sind Anzeichen von Aufladung der Schicht. Wird dagegen das Valenzspektrum dieser Schicht nochmals - allerdings nun mit zusätzlicher UV-Beleuchtung - gemessen, ist eine Verschiebung des in blau dargestellten Spektrums zu niedrigeren Bindungsenergien zu beobachten. Das Spektrum verschiebt sich zur gleichen energetischen Position wie im Fall der 109 Å dicken Schicht. Damit wird deutlich, dass die im Fall der UP-Messung beobachteten Aufladungseffekte mit Hilfe der zusätzlichen UV-Bestrahlung vollständig eliminiert werden konnten. Im Fall der letzten, über 300 Å dicken TH-B Schicht, sind die Aufladungseffekte im Valenzspektrum (energetische Verschiebung und Verlust der Feinstruktur) noch stärker ausgeprägt. Auch im C1s-Spektrum ist bei dieser Schicht eine Verschiebung zu höheren Bindungsenergien im Vergleich zur C1s-Position der vorhergehenden, sich unter Röntgenbestrahlung nicht aufladenden Schicht zu sehen. Werden die Messungen mit der zusätzlichen UV-Bestrahlung wiederholt, wird erneut die erwartete energetische Position der Spektren erreicht. Mit

diesem Versuch konnte der erfolgreiche Einsatz der selbst konstruierten UV-Lampe zur Eliminierung von Probenaufladung bei UP- sowie bei XP-Messungen demonstriert werden. Es soll in diesem Zusammenhang noch angemerkt werden, dass durch Photospannung auch die Ausbildung der Raumladungszone durch das „bias Licht“ reduziert werden kann [77]. Hierzu sind aber möglicherweise höhere Lichtintensitäten und/oder tiefere Arbeitstemperaturen notwendig.

4.6 Infrarotspektroskopie

Die Infrarot(IR)spektroskopie wird zur Strukturaufklärung unbekannter Substanzen, zur quantitativen Bestimmung bekannter Stoffe oder auch zur indirekten Analyse elektronischer Eigenschaften verwendet. Weiterhin kann sie eine wichtige Rolle bei der Untersuchung von Orientierungseffekten in aufgedampften Schichten spielen.

4.6.1 Funktionsprinzip

Bei der Infrarotspektroskopie wird die Probe mit elektromagnetischer Strahlung des infraroten Wellenlängenbereichs bestrahlt. Bestimmte Frequenzbereiche werden durch die Anregung von Molekülschwingungen absorbiert. Daneben kann IR-Strahlung auch elektronische Übergänge in Molekülen anregen. Ein Molekül ist nur dann IR-aktiv, wenn ein veränderbares oder induzierbares Dipolmoment während der Schwingung auftritt.

4.6.2 Instrumentelles

Der in dieser Arbeit verwendete IR-Aufbau basiert auf der Fourier-Transform IR-Spektroskopie. Hierbei werden die spektralen Informationen mittels eines Michelson-Interferometers und einer anschließenden Fourier-Transformation erhalten. Der von der IR-Quelle ausgehende IR-Strahl wird vom Strahlteiler des Michelson-Interferometers in zwei Teilstrahlen aufgetrennt. Der eine Teilstrahl wird auf einen festen Spiegel und der andere Teilstrahl auf einen beweglichen Spiegel gelenkt. Die beiden Teilstrahlen werden wieder zusammengeführt und auf die Probe geleitet. Nachdem der Strahl die Probe passiert hat, wird er auf einen Detektor fokussiert. Die beiden Strahlen haben je nach Position des beweglichen Spiegels einen Gangunterschied Δx . Bei einer IR-Messung wird zunächst ein Interferogramm aufgenommen, bei dem die am Detektor gemessene Intensität über dem Gangunterschied aufgetragen wird. Mittels Fourier-Transformation wird das Interferogramm in ein Frequenzspektrum überführt. Hier ist die Intensität über der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ aufgetragen. Damit ermöglicht die Nutzung des Michelson-Interferometers, den nicht monochromatisierten IR-Strahl spektral zu vermessen. Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass in einem IR-Spektrum die Energieskala stets in Wellenzahlen angegeben ist. Die Wellenzahl ist der Kehrwert der Wellenlänge und ist damit gemäß Gleichung 4.13 proportional zur Energie bzw. der Frequenz der Strahlung, weshalb diese Größe zur Auftragung der Spektren gewählt wird.

$$\Delta E = h\nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} = h \cdot c \cdot \tilde{\nu} \quad (4.13)$$

Hierbei beschreibt E die Energie der Strahlung und ν deren Frequenz. h ist das Planck'sche Wirkungsquantum und c die Lichtgeschwindigkeit.

Der große Vorteil der FT IR-Spektroskopie ist das deutlich verbesserte Signal-zu-Rausch-Verhältnis im Vergleich zur dispersiven IR-Spektroskopie, bei der der gesamte Wellenlängenbereich sukzessive mit Hilfe eines optischen Gitters durchgefahren wird. Zum verbesserten Signal-zu-Rausch-Verhältnis tragen zwei Faktoren bei: Zum einen dauert die Aufnahme eines Spektrums wenige Sekunden, weshalb es möglich ist, ein Spektrum mehrmals zu registrieren. Das Signal-zu-Rausch-Verhältnis verbessert sich mit \sqrt{n} , wobei n die Anzahl der Messdurchläufe angibt. Zum anderen ist die Lichtausbeute des Interferometers deutlich höher, da die gesamte Intensität der IR-Quelle genutzt wird. Diese Tatsache ermöglicht auch die Aufnahme von Reflexionsspektren, bei denen nur sehr schwaches Restlicht detektiert werden muss.

Noch detailliertere Informationen über den verwendeten FTIR-Aufbau sind [78] und [79] zu entnehmen.

4.6.3 Spektrale Charakteristika

Ein IR-Transmissionsspektrum beinhaltet noch viele Einflüsse, die nicht auf die spektroskopierte Probe zurückzuführen sind. Diese stammen beispielsweise von der Strahlungsquelle, dem Detektor oder Verunreinigungen im Strahlengang. Um diese störenden Einflüsse aus dem gemessenen Spektrum zu eliminieren wird zunächst ein Referenzspektrum T_{Ref} ohne Probe im Strahlengang aufgenommen. Im zweiten Schritt wird die Probe in den Strahlengang positioniert und das Transmissionsspektrum der Probe T_{Probe} aufgenommen. Zur Generation eines Relativspektrums wird das Transmissionsspektrum der Probe durch das Referenzspektrum dividiert. Auf diese Weise werden alle äußeren Einflüsse aus dem Spektrum eliminiert.

$$T_{Rel} = \frac{T_{Probe}}{T_{Ref}} \quad (4.14)$$

Jedes Molekül weist charakteristische Schwingungen auf, die wiederum zu charakteristischen Absorptionsbanden führen. Auf diese Weise ist es möglich, die IR-Spektroskopie zur Strukturaufklärung zu verwenden. Weiterhin ist zu beachten, dass das Dipolmoment jeder Schwingung eine Richtung hat. So beeinflusst nicht nur die Stärke des Übergangsdipolmoments sondern auch seine Orientierung relativ zur elektrischen Feldrichtung die Stärke einer Absorptionsbande. Für die Intensität I_T einer Anregung gilt:

$$I_T \propto |\vec{F} \cdot \vec{M}|^2 \propto \cos^2 \theta \quad (4.15)$$

Hierbei bezeichnet \vec{F} das elektrische Feld des einfallendes Lichts und \vec{M} das Übergangsdipolmoment einer Molekülschwingung. θ stellt den Winkel zwischen beiden Vektoren dar. Je parallel das Übergangsdipolmoment einer Molekülschwingung zur Richtung des elektrischen Feldvektors liegt, desto größer wird das Skalarprodukt in Gleichung 4.15,

wodurch die Intensität der Absorptionsbande zunimmt. Dies ist in Abbildung 4.19 verdeutlicht. Hier ist eine Transmissionsmessung eines zweiatomigen Moleküls gezeigt, das sich in einem bestimmten Winkel auf einem Substrat befindet. Zur Messung wird linear polarisiertes Licht verwendet. Die Messung wird unter verschiedenen Einfallswinkeln des Lichtes durchgeführt. Auf diese Weise ändert sich automatisch auch die Orientierung zwischen Übergangsdipolmoment und dem Vektor des elektrischen Feldes, was sich in einer unterschiedlich starken Absorptionsbande widerspiegelt.

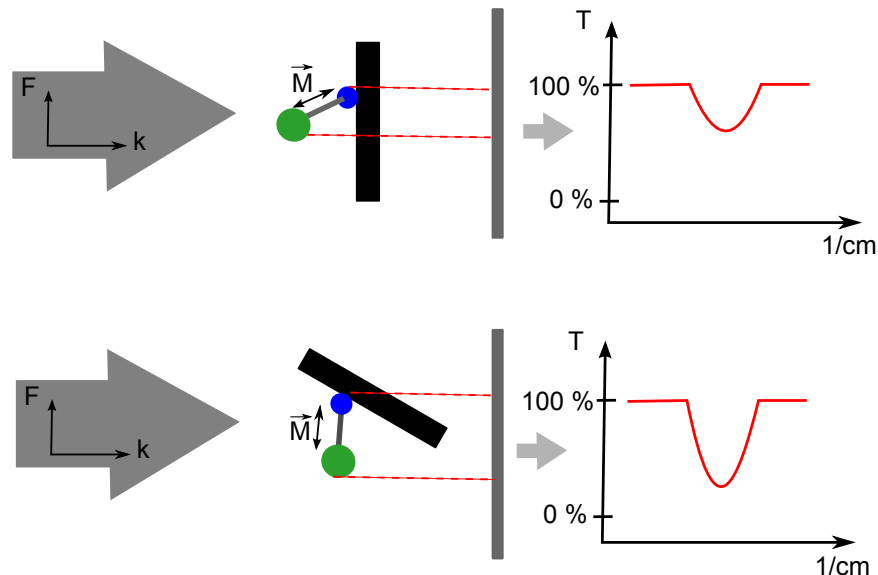


Abbildung 4.19: Schematische Darstellung, wie die Orientierung des Übergangsdipolmoments relativ zur elektrischen Feldrichtung die Intensität einer Absorptionsbande beeinflusst. P-polarisiertes Licht trifft auf ein Substrat mit hantelförmigem Molekül. Die Stärke der Absorptionsbanden nimmt zu, je parallel das Übergangsdipolmoment zur elektrischen Feldrichtung steht.

Da ein Molekül zumeist mehrere Dipolmomente aufweist, kann bei einer winkelabhängigen IR-Messung aus der Zu- und Abnahme von einzelnen Schwingungsbanden eine Information über die Molekülorientierung in einer Schicht gewonnen werden.



Teil I

Die schichtdickenabhängige Einsatzspannungs- verschiebung

Im Folgenden sind die wissenschaftlichen Ergebnisse in zwei Teile untergliedert.

Teil I befasst sich mit der Untersuchung der schichtdickenabhängigen Einsatzspannungsverschiebung anhand der beiden in Kapitel 2 vorgestellten OLEDs. Ausgehend von diesen Bauteilen werden vereinfachte Modellbauteile entwickelt, die Potentialverteilung in diesen OLEDs detailliert untersucht und die verwendeten Materialien charakterisiert. Weiterhin werden Grenzflächenuntersuchungen durchgeführt. Teil I umfasst Kapitel 5-10.

Dieser Teil wird genutzt, um ein Modellsystem zu etablieren, dies einer detaillierten Analyse zu unterziehen und die erzielten Ergebnisse mit der in Kapitel 2 vorgestellten Literaturmeinung über den Grund der Einsatzspannungsverschiebung zu vergleichen. Übereinstimmungen und Abweichungen sowie der aktuelle Erkenntnisstand werden nach jedem Kapitel dieses Teils in einem kleinen Résumé zusammengefasst. Es zeigt sich, dass alleine die Betrachtung der Injektionsbarriere als Grund für die schichtdickenabhängige Einsatzspannungsverschiebung nicht weit genug greift. Vielmehr deutet sich an, dass die Fermi-Niveau-Positionen der im Bauteil in Kontakt tretenden Materialien und deren Auswirkungen auf die elektronische Anpassung an den Grenzflächen zusätzlich betrachtet werden müssen.

Teil II hat einen übergeordneten Charakter. Hier wird die Korrelation zwischen elektronischen Eigenschaften einzelner Materialien, der Grenzflächenanpassung und dem Strom-Spannungsverhalten systematisch untersucht. Die Verschiebung der Einsatzspannung wird als Spezialfall wieder aufgegriffen.

5 Bauteilvereinfachung

Um den Effekt der schichtdickenabhängigen Einsatzspannung bei den in Kapitel 2 gezeigten OLEDs gezielt untersuchen zu können, war es notwendig, die Bauteilstruktur so einfach wie möglich zu gestalten. Aus diesem Grund wurde die Bauteilstruktur der Ursprungs-OLED schrittweise vereinfacht und es wurde nach jedem Modifikationsschritt überprüft, ob die TH-A enthaltenen Bauteile nach wie vor eine Einsatzspannungsverschiebung aufweisen bzw. OLEDs, die das Isomer TH-B enthalten, weiterhin keine Veränderungen der Einsatzspannung im Fall der Schichtdickenvariation zeigen.

5.1 Entfernen des Emitters

Bei den in Abbildung 2.1 gezeigten OLEDs besteht die Emissionsschicht aus der TH-A- bzw. TH-B-Matrix, in die ein Triplet-Emitter eingebettet ist. Die Dotierkonzentration beträgt 10 %. Der Sinn dieses Emitters ist es, die in der Transportmatrix entstehenden Triplet-Zustände für die Lichtemission zu nutzen.

Im ersten Schritt der Bauteilvereinfachung wurde der Emitter in der Emissionsschicht weggelassen. Analog zu den in Kapitel 2.1 beschriebenen Bauteilen ergab sich folgender Aufbau der OLEDs: ITO / PEDOT:PSS (20 nm) / HTM-A:Dotant (20 nm) / HTM-A (40 nm) / TH-A/-B (10 nm / 50 nm) / ETM:Liq (40 nm) / Al. Die einzige Änderung besteht in der Emissionsschicht, die nun vollständig aus TH-A bzw. TH-B aufgebaut ist¹. Die Strom-Spannungs-Kurven der entsprechenden Bauteile sowie der entsprechende Schichtaufbau sind in Abbildung 5.1 a für TH-A bzw. in Abb. 5.1 b für TH-B gezeigt. Hierbei wurde die Dicke der TH-Emissionsschicht von 10 nm auf 50 nm erhöht.

Abbildung 5.1 a zeigt, dass eine Schichtdickenvariation der TH-A-Schicht nach wie vor zu einer Einsatzspannungsverschiebung führt. Diese Verschiebung beträgt 2 V und ist damit genauso groß wie im Fall der Bauteile mit dotierter Emissionsschicht (vgl. Abbildung 2.1). Ein Unterschied ist jedoch in den Absolutwerten der Einsatzspannung zu beobachten: Fehlt der Emitter, so vergrößert sich die Einsatzspannung um 0,8 eV verglichen mit identischen Bauteilen mit Emitter.

OLEDs mit TH-B-Emissionsschicht zeigen keine Veränderung der Einsatzspannung bei Schichtdickenvariation, auch wenn der Emitter weggelassen wird (vgl. Abb. 5.1 b). Der Absolutwert der Einsatzspannung bleibt mit und ohne Emitter unverändert. Die Auswirkungen des fehlenden Emitters zeigen sich erst bei Betrachtung der externen Quanteneffizienz (EQE) der Bauteile. Sie ist ein Maß für die Anzahl der erzeugten Photonen in Bezug zur Anzahl der injizierten Elektronen-Loch-Paare. TH-B-Bauteile mit Emitter zeigen bei einer Leuchtdichte von 500 cd/m² eine EQE von 12-13 %. Ohne Emitter geht die EQE der entsprechenden Bauteile bei gleicher Leuchtdichte auf 0,3-0,4 % zurück, da die Triplet-Exzitonen nicht mehr strahlend rekombinieren können.

¹ Die Bauteile des Kapitels 5.1 wurden von Christof Pflumm und Team, Merck KGaA, hergestellt. Alle danach folgenden Bauteile in Kapitel 5.2 bis 5.5 und in Kapitel 10 wurden von mir selbst hergestellt.

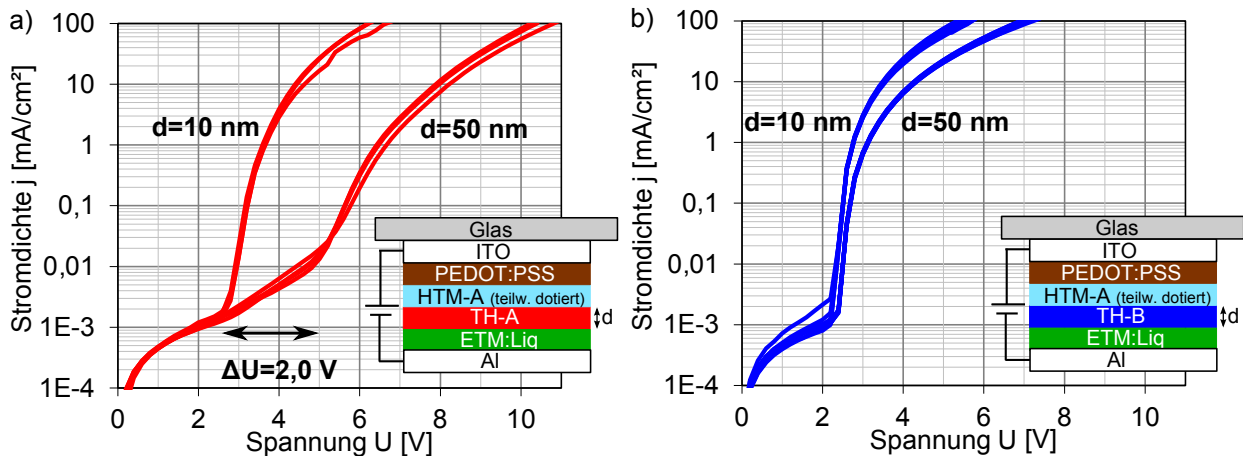


Abbildung 5.1: Strom-Spannungs-Kennlinien von OLED-Bauteilen, bei denen die Emissionsschicht rein aus a) TH-A bzw. b) TH-B besteht. Die entsprechende Schichtabfolge ist in den jeweiligen Schemazeichnungen verdeutlicht. Im Fall der TH-A-Bauteile führt die Veränderung der Emissionsschicht von 10 nm auf 50 nm weiterhin zu einer Einsatzspannungsverschiebung.

Der beschriebene Vereinfachungsschritt zeigt, dass ein Emitter in der TH-Emissionsschicht keinen Einfluss auf die Einsatzspannungsverschiebung im Fall von TH-A hat. Ausgehend hiervon konnte eine weitere Bauteilmodifikation erfolgen.

5.2 Elimination weiterer dotierter Schichten

Bei Betrachtung des in Abbildung 5.1 dargestellten OLED-Aufbaus fällt auf, dass die Elektroneninjektions- bzw. -transportschicht aus einer 1:1 Mischung von ETM und Liq besteht und auch die Lochinjektionsschicht eine Dotierung aufweist. Solche Mischschichten wirken sich zwar positiv auf die Bauteileigenschaften aus, erhöhen aber die Komplexität. Ziel der Bauteilvereinfachung war es jedoch, einen möglichst simplen Aufbau zu finden, bei dem nach wie vor eine schichtdickenabhängige Einsatzspannung im Fall von TH-A bzw. keine Einsatzspannungsverschiebung im Fall von TH-B beobachtet werden kann. Ein weiter zu beachtender Punkt ist die Tatsache, dass die Verwendung von nur undotierten Schichten zu scharfen Grenzflächen führt, die einfach zu spektroskopieren sind. Auf diese Weise sollte es ermöglicht werden, den Effekt der Einsatzspannungsverschiebung auf ein Schicht- oder ein Grenzflächenphänomen zurückzuführen.

Aus diesem Grund wurde in der 20 nm dicken p-dotierten HTM-A Schicht (Lochinjektionsschicht) der Dotant weggelassen. Somit beträgt die Gesamtdicke der HTM-A Schicht 60 nm. Auf Elektronenseite des Bauteils wurde statt der 40 nm dicken ETM:Liq-Mischschicht ein Zweischichtaufbau gewählt. Auf eine 40 nm dicke reine ETM-Schicht wurden wenige nm Liq als Elektroneninjektionsschicht aufgedampft. Kwon et al. konnten zeigen, dass die Liq-Dicke einen starken Einfluss auf die Bauteileigenschaften hat [80]. Im vorliegenden Fall wurde eine Liq-Dicke von 3 nm gewählt, da bei dieser Dicke die Bauteilspannung der untersuchten OLEDs minimal ist. In Abbildung 5.2 sind die IU-Kennlinien der beschriebenen OLEDs dargestellt, wenn die Emissionsschicht von 10 nm auf 50 nm vergrößert wird.

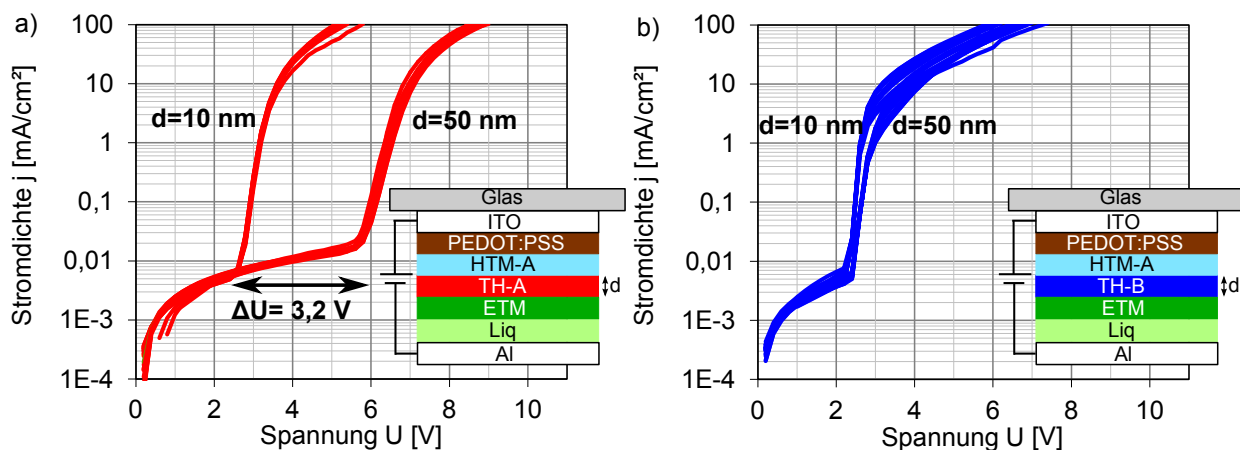


Abbildung 5.2: Strom-Spannungs-Kennlinien von OLED-Bauteilen mit a) TH-A- und b) TH-B-Emissionsschicht, bei denen die ETM:Liq-Mischschicht durch einen Zweischichtaufbau ersetzt wurde. Weiterhin wurde der p-Dotant in der HTM-A-Lochinjektionsschicht entfernt. Die Einsatzspannungsverschiebung im Fall von TH-A zeigt sich deutlich.

Abbildung 5.2 ist klar zu entnehmen, dass die Modifikation des OLED-Aufbaus hin zu vollständig undotierten Schichten nach wie vor zu einer Verschiebung der Einsatzspannung bei TH-A-Schichtdickenvariation führt. Bei einer Schichtdickenveränderung um 40 nm ist die Einsatzspannungserhöhung mit 3,2 V im Vergleich zur Verschiebung von 2 V in den zuvor betrachteten komplexeren Bauteilen sogar deutlich erhöht. Durch die stärkere Ausprägung des Verschiebungseffekts und die Tatsache, dass Bauteile mit TH-B-Emissionsschicht keine Veränderungen in der Einsatzspannung aufweisen, stellt der in diesem Abschnitt diskutierte OLED-Aufbau eine solide Grundlage für weitere Untersuchungen des Effekts dar. An dieser Stelle sei jedoch auf die Tatsache hingewiesen, dass die Verwendung von separierten und undotierten Elektronentransport- und Elektroneninjektionsschichten oftmals zu verringerten Lebensdauern der Bauteile führen kann [81]. Dieser Umstand soll jedoch im Folgenden ignoriert werden.

Eine weiterer Unterschied der in diesem Abschnitt beschriebenen OLEDs besteht in der Tatsache, dass die PEDOT:PSS-Dicke von zuvor 20 nm auf 80 nm erhöht wurde. Grund hierfür ist die Herstellung dieser und aller nachfolgenden Bauteile an der in Abschnitt 4.1 beschriebenen Bedampfungsanlage Pfeiffer PLS 500. Hierbei handelt es sich um ein einfacher konzipiertes Anlagenmodell. Es hat sich gezeigt, dass die Zahl von Anomalien in den hergestellten Bauteilen durch die dickere PEDOT:PSS-Schicht deutlich reduziert werden konnte.

Die PEDOT:PSS-Dicke beeinflusst die Höhe der Leckströme. Der entsprechende Mechanismus hierbei ist unklar. Somit ist in Abbildung 5.2 zu erkennen, dass die Leckstromdichte mit ca. $1 \cdot 10^{-3} \text{ mA/cm}^2$ um eine Größenordnung größer ist verglichen zu Bauteilen mit nur 20 nm dicker PEDOT:PSS-Schicht (vgl. dazu Abb. 5.1).

5.3 Austausch des Lochtransportmaterials

In einem letzten Modifikationsschritt des OLED-Aufbaus wurde das Lochtransportmaterial ausgetauscht. Statt des merckeeigenen HTM-As übernimmt nun N,N'-Di(1-Naphthyl)-

N,N'-Diphenyl-(1,1'-Biphenyl)-4,4'-Diamin (NPB) die Aufgabe des Lochtransports. Die Dicke dieser funktionalen Schicht bleibt mit 60 nm erhalten. Für diesen Variationsschritt lassen sich zwei Gründe anführen. Einerseits sollte getestet werden, ob das Auftreten bzw. die Stärke der schichtdickenabhängigen Einsatzspannungsverschiebung von einer an TH-A grenzenden Schicht beeinflusst werden kann. Andererseits ist NPB ein kommerziell erhältliches Material, das typischerweise in Lochtransportschichten eingesetzt wird [82] und dessen Eigenschaften Gegenstand diverser Publikationen sind. Die Strom-Spannungs-Kennlinien der NPB enthaltenden Bauteile, bei denen die TH-A- bzw. die TH-B-Schichtdicke variiert wurde, sind in Abbildung 5.3 gezeigt. Wie in den Bauteilen zuvor wurde eine Dickenänderung von 10 nm auf 50 nm vorgenommen.

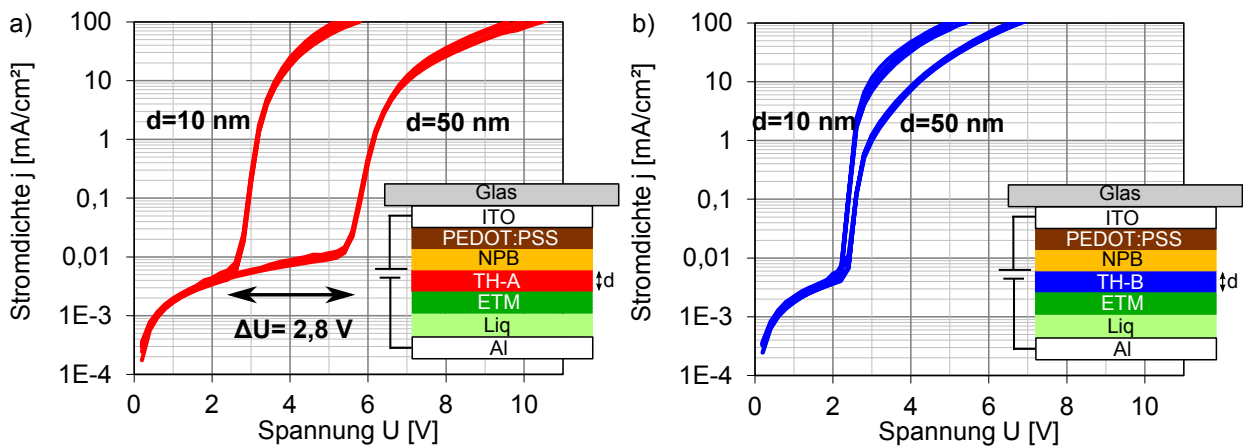


Abbildung 5.3: IU-Kennlinien von OLEDs mit NPB-Lochtransportschicht. a) Im Fall des Isomers TH-A führt eine Schichtdickenvariation nach wie vor zu einer Einsatzspannungsverschiebung. b) Bauteile mit TH-B-Emissionsschicht zeigen keine Veränderung der Einsatzspannung.

Besteht die Emissionsschicht aus dem Isomer TH-A, so ist in Abbildung 5.3 a zu erkennen, dass nach wie vor eine schichtdickenabhängige Einsatzspannungsverschiebung auftritt. Die Verwendung von NPB an Stelle von TH-A führt bei einer Dickenvariation um 40 nm zu einer Spannungsverschiebung von 2,8 V. Dieser Wert ist um 0,4 V kleiner als im Fall von HTM-A als Lochtransportschicht. Damit zeigt sich, dass das Lochtransportmaterial scheinbar einen gewissen Einfluss auf die Ausprägung der Einsatzspannungsverschiebung hat. Warum dies so ist, soll in den folgenden Kapiteln näher untersucht werden.

Die Schichtdickenvariation der TH-B-Emissionsschicht führt auch mit NPB als Lochtransportmaterial zu keiner Einsatzspannungsverschiebung, weshalb sich die in Abbildung 5.3 b gezeigte OLED weiterhin als Referenzsystem eignet.

5.4 Zeitlicher Einfluss/Einfluss der Messmethode

Nachdem nun ein vereinfachter OLED-Aufbau gefunden wurde, bei dem eine starke Einsatzspannungsverschiebung im Fall von TH-A bzw. keinerlei Veränderung im Fall von TH-B auftritt, soll in diesem Abschnitt untersucht werden, ob eine zeitliche Änderung der Einsatzspannung zu beobachten ist. Hierfür wurden OLEDs mit dem in Abbildung 5.3 a gezeigten Aufbau und einer TH-A-Dicke von 50 nm gebaut. Von diesen Bauteilen wurden direkt nach der Herstellung, nach einem und nach 5 Tage die Strom-Spannungs-Kennlinien

aufgenommen. Diese sind in Abbildung 5.4 a dargestellt. Es ist klar zu erkennen, dass der Wert der Einsatzspannung (und damit auch die Verschiebung bei Schichtdickenvariation) sich nicht mit dem Alter der OLED (zumindest im untersuchten Zeitfenster) verändert. Lediglich bei hohen Stromdichten ist eine leichte Abflachung der Kennlinien zu erkennen.

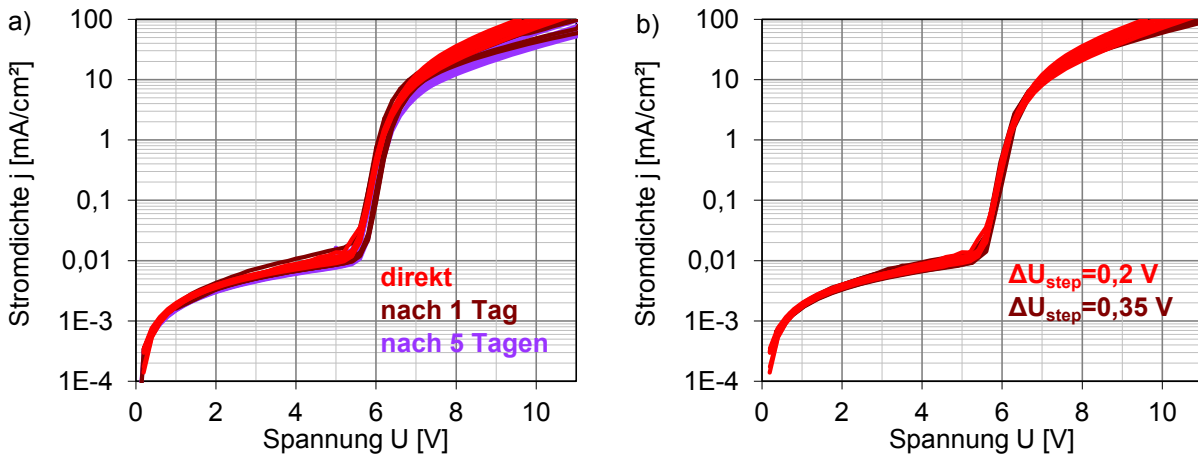


Abbildung 5.4: a) Einfluss des OLED-Alters auf den Wert der Einsatzspannung. Es wird eine TH-A-Dicke von 50 nm gewählt. b) Einfluss der Schrittweite ΔU_{step} auf die Einsatzspannung. Beide Untersuchungsparameter führen nicht zur Veränderung der Einsatzspannung.

Alle bisher dargestellten IU-Kennlinien wurden mit einer Schrittweite von $\Delta U_{\text{step}} = 0,2 \text{ V}$ gemessen. Aus diesem Grund wird in einem nächsten Schritt die Messweite benachbarter Strom-Spannungswertepaare auf $\Delta U_{\text{step}} = 0,35 \text{ V}$ erhöht. Hierfür wurden dieselben Bauteile wie zur Untersuchung des zeitlichen Einflusses der Spannungsverschiebung verwendet. Die entsprechenden Kennlinien sind in Abbildung 5.4 b zu sehen. Es zeigt sich, dass die Art der Messdurchführung die Einsatzspannung unbeeinflusst lässt.

Die in diesem Abschnitt durchgeführten Untersuchungen stellen sicher, dass die schichtdickenabhängige Einsatzspannungsverschiebung ein intrinsischer Effekt der untersuchten TH-A-Bauteile darstellt und nicht auf äußere Faktoren wie Zeit oder Messmethodik zurückzuführen ist.

5.5 Einfluss der Bedampfungsrates

Ausgehend von dem in diesem Kapitel entwickelten Modellaufbau, der NPB als Lochtransportschicht und keine dotierten Schichten enthält, soll die Ursache für die schichtdickenabhängige Einsatzspannungsverschiebung in den nachfolgenden Kapiteln untersucht werden. So werden zum Beispiel die elektronischen Eigenschaften von thermisch aufgedampften TH-A- bzw. TH-B-Schichten oder aber ihre energetische Bandanpassung an NPB bzw. ETM bestimmt. Die hierfür nötigen Modellexperimente wurden am integrierten System „Clustertool“ durchgeführt. Hierbei ist zu beachten, dass die Präparation der organischen Schichten anderen Kriterien unterliegt als es zur Bauteilherstellung der Fall ist. Bei der Bauteilherstellung werden vergleichsweise dicke Schichten von meist mehreren 10 bis sogar 100 nm Dicke benötigt. Aus diesem Grund wird typischerweise eine hohe Aufdampfrate von $4\text{--}10 \text{ Å}/\text{s}$ verwendet, um eine zeitlich effiziente OLED-Herstellung zu ermöglichen. Anders verhält es sich dabei mit der Präparation von Modellgrenzflächen: Da die Grenzflächen lagenweise in sehr dünnen Schichten von z.T. wenigen Angström aufge-

baut werden, müssen deutlich kleinere Aufdampfraten von 10-40 $\text{\AA}/\text{min}$ gewählt werden. Da nun beim Übergang vom Bauteil zu spezifischen Modellexperimenten die Präparationsbedingungen angepasst werden mussten, wird an dieser Stelle überprüft, ob die Aufdampfrate einen Einfluss auf die Einsatzspannungsverschiebung nimmt. Hierfür wurden erneut Bauteile mit dem entwickelten Modellaufbau (vgl. Abbildung 5.3) und einer TH-A-Dicke von 50 nm hergestellt, wobei die Aufdampfrate der Emissionsschicht von bisher typischerweise 4 $\text{\AA}/\text{s}$ (=240 $\text{\AA}/\text{min}$) auf 0,4 $\text{\AA}/\text{s}$ herabgesetzt wurde. Die entsprechenden in Abbildung 5.5 dargestellten Kennlinien zeigen, dass die Verringerung der Aufdampfrate um das 10-fache zu keinerlei Änderung in der Einsatzspannung führt. Damit ist es legitim die aus Modellexperimenten gewonnen Ergebnisse mit dem realen Bauteilverhalten zu korrelieren.

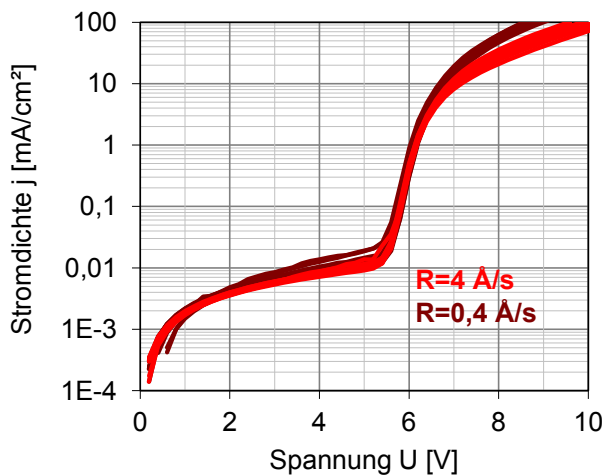


Abbildung 5.5: IU-Kennlinien von Bauteilen, bei denen die 50 nm dicke TH-A-Schicht mit unterschiedlicher Bedampfungsrate präpariert wurde. Die Bedampfungsrate beeinflusst die Einsatzspannung nicht.

5.6 Résumé

In diesem Kapitel wurde eine Ausgangsbasis für die weitere Untersuchung der schicht-dickenabhängigen Einsatzspannungsverschiebung gelegt. Dafür wurde der in Kapitel 2.1 gezeigte Ausgangsstack schrittweise bis hin zu einem Modellaufbau vereinfacht. Hierbei wurde überprüft, dass TH-A enthaltende Bauteile im Fall der Schichtdickenvariation der Emissionsschicht nach wie vor eine Einsatzspannungsverschiebung aufweisen bzw. TH-B

Tabelle 5.1: Modifikation des Ursprungsbaus hin zum Modellaufbau. Die Schichtdicken der funktionalen Schichten sind beibehalten worden.

Ursprungs Aufbau		Modellaufbau	
Schicht	Dicke [nm]	Schicht	Dicke[nm]
PEDOT:PSS	20	PEDOT:PSS	80
HTM-A:Dotant	20	NPB	60
HTM-A	40		
TH-A/B:TEG	10 bzw. 50	TH-A/B	10 bzw. 50
ETM:LiQ	40	ETM	40
		LiQ	3

enthaltende Bauteile als Referenzsystem keinerlei Veränderungen der Einsatzspannung zeigen. Zur besseren Übersicht sind die Aufbauten der Ursprungs- und der Modell-OLED in Tabelle 5.1 nebeneinandergestellt.

Der Aufbau der Modell-OLED bietet neben der Tatsache von klar definierten Grenzflächen auch den Vorteil, dass der Betrag der Einsatzspannungsverschiebung mit $2,8\text{ V}/40\text{ nm}$ noch ausgeprägter als im Ursprungsbauteil ($2,0\text{ V}/40\text{ nm}$) ist. Hierbei hat sich schon angedeutet, dass das Material der direkt an die TH-A-Emissionsschicht grenzende Lochtransport-schicht den Betrag der Spannungsverschiebung beeinflussen kann. Dagegen können das Alter der Bauteile oder die Bedampfungsrate als Einflussfaktoren ausgeschlossen werden.

6 Materialien

Thema dieses Kapitels ist die Charakterisierung der in den Modellbauteilen verwendeten Materialien NPB, ETM, TH-A und TH-B. Hierfür wurden die elektronischen Materialeigenschaften mittels Photoelektronenspektroskopie bestimmt. Um sicherzustellen, an der präparierten Schicht wirklich die intrinsischen Eigenschaften des untersuchten Materials ermittelt zu haben, wurde stets das in Abschnitt 4.5.6 beschriebene Vorgehen gewählt und eine schrittweise Abscheidung vorgenommen. Auf diese Weise wurde bei den im Folgenden gezeigten Schichten abgesichert, dass die Ausbildung der Raumladungszone abgeschlossen ist, aber auch Aufladungseffekte noch keine Rolle spielen.

6.1 NPB

Das Molekül N,N'-Di(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine (NPB) besteht aus einer zentralen Biphenyleinheit mit zwei tertiären Aminen in Paraposition. Die organischen Reste am Stickstoff sind jeweils eine Phenyl- und eine in α -Position gebundenen Naphtylgruppe. Die chemische Struktur ist in Abbildung 6.1 gezeigt. NPB kommt aufgrund seiner hohen Lochbeweglichkeit typischerweise als Lochtransportmaterial in OLEDs zum Einsatz [83–85]. Beim Verdampfen des leicht gelblichen Pulvers entstehen amorphe Schichten [82, 86]. Die optische Energielücke von NPB beträgt 3,1 eV [87, 88].

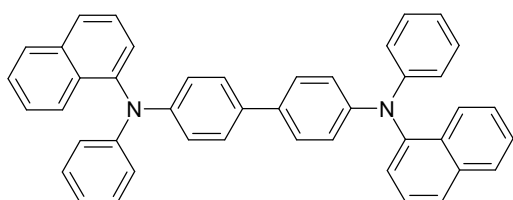


Abbildung 6.1: Molekülstruktur von NPB. Das Molekül besteht aus zwei Stickstoffatomen, die über eine Diphenylgruppe verbunden sind und jeweils einen Phenyl- und einen Naphtylrest aufweisen.

Die elektronischen Eigenschaften von NPB wurden mittels Photoelektronenspektroskopie an einer frisch präparierten, 10 nm dicken Schicht bestimmt. Im Rahmen der Nachweisgrenze von XPS, die 1 % beträgt, lassen sich im Übersichtsspektrum in Abbildung 6.2 a keine Hinweise für Kontaminationen finden. Wie erwartet sind nur Rumpfniveau- bzw. Augerlinien von Kohlenstoff und Stickstoff zu erkennen. Die Indium-Emissionen stammen dagegen noch vom verwendeten ITO-Substrat. Die beiden Stickstoffatome im NPB besitzen eine äquivalente chemische Umgebung. Aus diesem Grund tritt im N1s-Spektrum (Abb. 6.2 b) nur eine Komponente auf.

Im Fall der Kohlenstoffatome ist die Situation komplexer: Je nach Bindungszustand und Bindungspartner liegt von C-Atom zu C-Atom im Molekül eine veränderte Elektronendichte vor. Diese Unterschiede in der Elektronendichte äußern sich in einer leicht verschiedenen Bindungsenergie der einzelnen C-Atome des NPB-Moleküls. Da Stickstoff mit einem Wert von 3,04 eine deutlich größere Elektronegativität nach Pauling aufweist als Kohlenstoff, verschiebt sich die Elektronendichte entlang der C-N-Bindung in

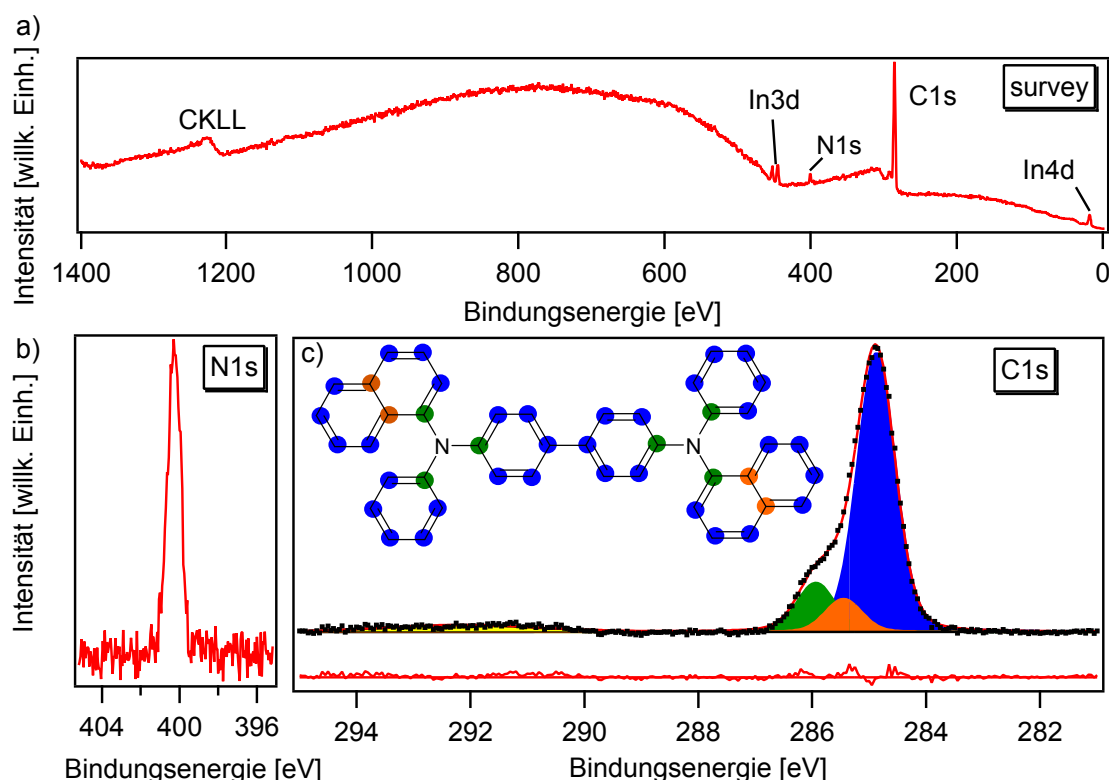


Abbildung 6.2: a) Übersichtsspektrum b) N1s- und c) untergrundbereinigtes C1s-Detailspektrum von NPB. Das C1s-Spektrum besteht aus drei chemisch verschobenen Komponenten und einer Sattelitenlinien (gelb), die den verschiedenen Kohlenstoffpositionen im Molekül zugeordnet werden können. Zusätzlich ist die Fehlerkurve der Anpassung dargestellt.

Richtung des Stickstoffs. Die Emissionslinien dieser, direkt an Stickstoff gebundenen C-Atome treten aufgrund ihrer partiellen Ionisation bei höheren Bindungsenergien auf. Die entsprechenden C-Atome sind in Abbildung 6.2 c grün markiert. Der zugrunde liegende Effekt ist die chemische Verschiebung. Die Abschätzung der Elektronendichte und damit der chemischen Verschiebung anhand der Elektronegativität der einzelnen Bindungspartner stellt hierbei nur eine erste Näherung dar, um die Form eines gemessenen Spektrums zu interpretieren. Um genauere Aussagen über die elektronendichtebedingte Bindungsenergieposition treffen zu können, wurden die Energieeigenwerte der einzelnen C-Atome mittels Dichtefunktionaltheorie (DFT) berechnet¹. Da NPB symmetrisch aufgebaut ist, können 22 C-Atome unterschieden werden, die in Abbildung 6.3 nummeriert sind. Die berechneten Energieeigenwerte sind im rechten Teil von Abbildung 6.3 dargestellt. Hierbei ist der niedrigste Eigenwert als Nullwert der Energieachse gewählt worden. Die Eigenwerte der einzelnen funktionalen Gruppen sind farblich unterschieden. Gelb kennzeichnet C-Atome der Biphenylgruppe, rot C-Atome der Naphtyleinheit und blau C-Atome des Phenylrings. In grün sind die direkt an Stickstoff gebundenen C-Atome markiert. Durch entsprechende Gauß-Lorenz-Verbreiterung der einzelnen Energieeigenwerte ergibt sich die Form des berechneten C1s-Spektrums von NPB (hier nicht durchgeführt). Die Betrachtung der berechneten Energieeigenwerte zeigt, dass grob drei spektrale Komponenten unterschieden werden können, mit denen die Anpassung der C1s-

¹ Die hier gezeigten DFT-Rechnungen wurde von Bernd Lunkenheimer, Johannes Gutenberg Universität, Mainz, angefertigt. Es wurde das Funktional B3LYP mit dem Basissatz DZP verwendet.

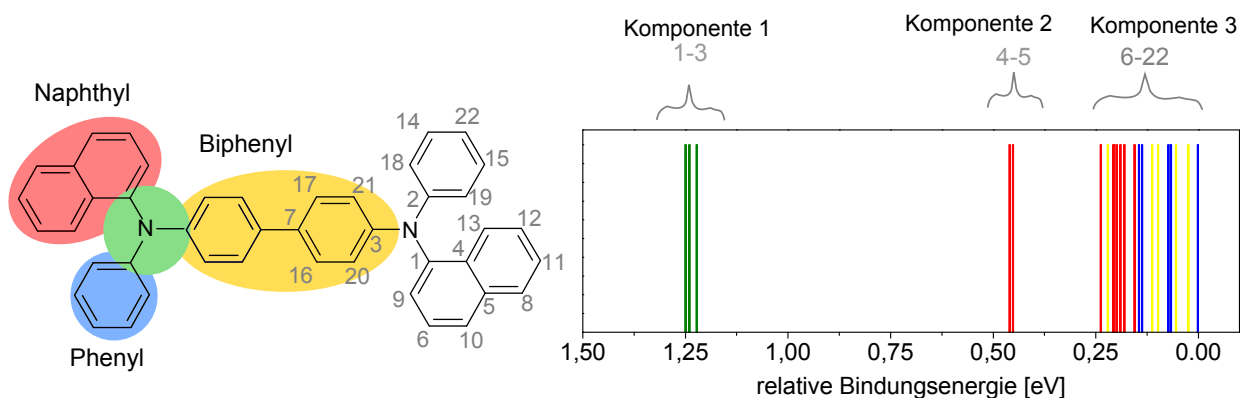


Abbildung 6.3: Energieeigenwerte der 22 verschiedenen C-Atome von NPB.

Linie erfolgreich durchgeführt werden konnte. Dies ist in Abbildung 6.2 c zu sehen. Die Schulterstruktur wird einerseits von C-Atomen hervorgerufen, die an Stickstoff gebunden sind (grün in Abb. 6.2 c). Einen weiteren Beitrag zur Schulterstruktur leisten die zentralen C-Atome der Naphthylgruppen, deren Emission auf Grund ihrer Lage im größeren delokalisierten π -Elektronensystem ebenfalls zu höheren Bindungsenergien verschoben ist (orange). Alle übrigen C-Atome verursachen die Hauptkomponente der Emissionslinie und sind blau markiert. Zwischen 290 eV und 294 eV tritt eine sehr breite Komponente auf, die in der Anpassung gelb gefärbt ist. Hierbei handelt es sich um eine shake-up Satellitenlinie, die auftritt, weil Photoelektronen durch Anregung über die Energielücke Energie verlieren und automatisch bei höheren Bindungsenergien erscheinen. Eine Zuordnung der Satellitenlinie zu einer der drei Komponenten ist nicht möglich. In Tabelle 6.1 sind die integralen Intensitäten der verschiedenen Komponenten aufgelistet. Die integralen Intensitäten stimmen sehr gut mit den gemäß DFT-Berechnungen ermittelten Verhältnissen von 17:2:3 überein.

Tabelle 6.1: Übersicht über die Anpassung der verschiedenen Komponenten des C1s-Spektrums von NPB

Farbe	Komponente	Intensität [cps·eV]	stöchiometr. Anteil	gem. DFT
Blau	C-C (Naphthyl, Phenyl, Biphenyl)	6536	17	17
Orange	C-C (Naphthyl, zentrale Pos.)	729	1,9	2
Grün	C-N	1155	2,9	3
Gelb	Satellit	-	-	-

In Abbildung 6.4 sind der Valenzbereich sowie die Sekundärelektronenkante von NPB gezeigt. Zur Bestimmung der HOMO-Position relativ zum Fermi-niveau wurde die Einsatzkante verwendet, wie es in Abb. 6.4 c skizziert ist. In Übereinstimmung mit Ergebnissen anderer Gruppen ergibt sich ein Wert von 1,69 eV [87, 89, 90]. Theoretische Berechnungen von Zhang et al. haben ergeben, dass das HOMO von NPB vorwiegend auf den N-Atomen lokalisiert ist [91]. Aus der Lage der Sekundärelektronenkante ergibt sich eine Austrittsarbeit von 3,69 eV und damit ein Ionisationspotential von 5,4 eV. In der Literatur sind typischerweise Ionisationspotentiale zwischen 5,3 eV und 5,5 eV zu finden [88, 92, 93].

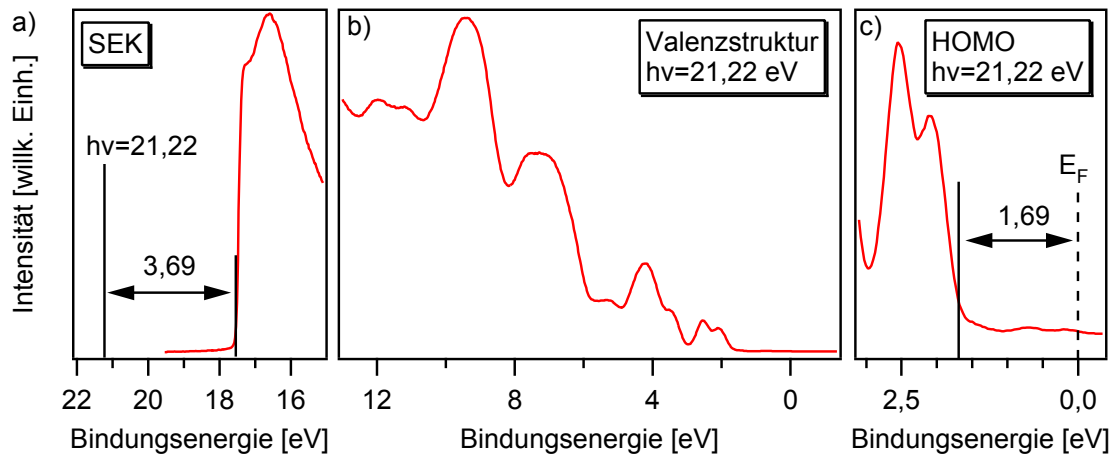


Abbildung 6.4: a) Sekundärelektronenkante, b) Valenzspektrum und c) HOMO von NPB.

6.2 ETM

Das in dieser Arbeit mit ETM bezeichnete Material ist ein Elektronentransportmaterial, das von der Merck KGaA kommerziell vertrieben wird. Hierbei handelt es sich um ein Standardmaterial zum Bau von OLEDs. Die Größe der optischen Lücke beträgt 3,3 eV. Die Strukturformel darf an dieser Stelle nicht gezeigt werden.

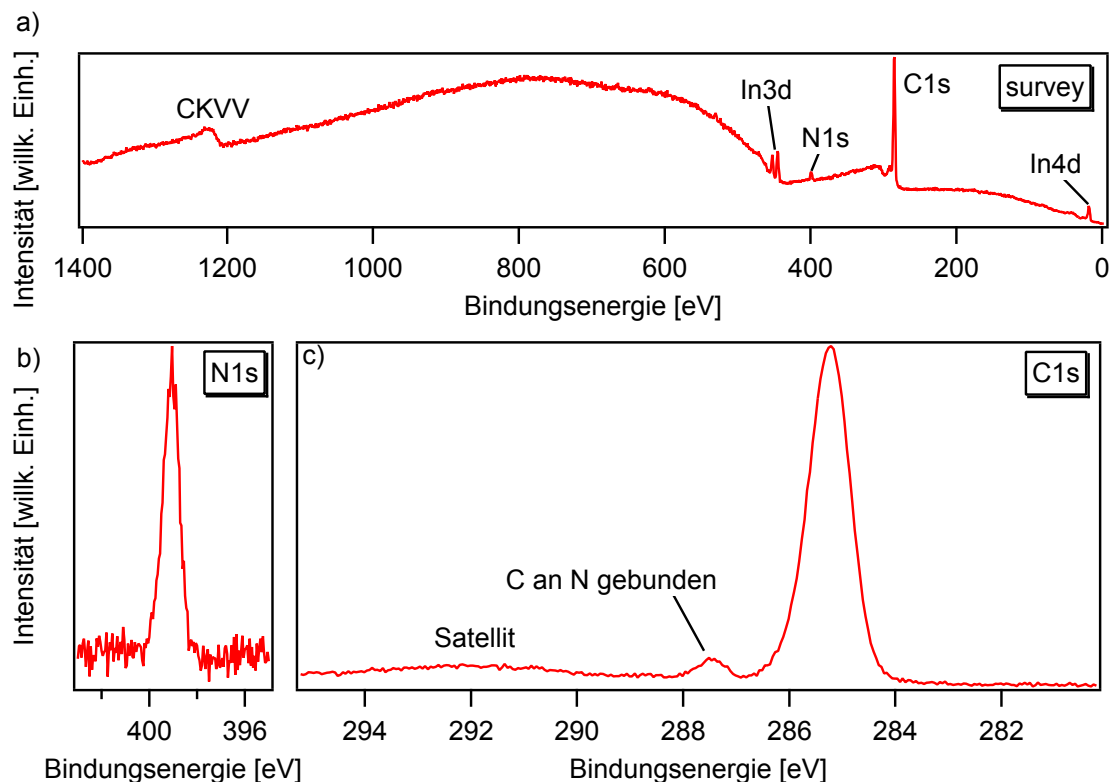


Abbildung 6.5: a) Übersichtsspektrum b) N1s- und c) C1s-Detaillspektrum von ETM. Im C1s-Spektrum ist eine chemisch verschobene Komponente und eine sehr breite Satellitenlinie zu beobachten.

Zur elektronischen Charakterisierung von ETM wurde eine 10 nm dicke Schicht auf ein Ar^+ -ionengeätztes ITO-Substrat gedampft und mittels Photoelektronenspektrosko-

pie untersucht. Das Molekül besteht einzig aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff. Aus diesem Grund sind im Übersichtsspektrum in Abbildung 6.5 a nur C- und N-Rumpfniveaumissions- sowie eine Augerlinie des Kohlenstoffs zu erkennen. Die In- und O-Emissionen stammen noch vom ITO-Substrat. Im Rahmen der Nachweisgrenze von XPS sind auch bei dieser Schicht keine Verunreinigungen zu beobachten. Das N1s-Emissionsspektrum weist keinerlei Schulterstrukturen auf. Dies zeigt, dass alle vorhandenen N-Atome eine äquivalente Bindungsumgebung im Molekül besitzen. Anders sieht es bei Betrachtung der C1s-Rumpfniveaulinie in Abbildung 6.5 c aus. Hier ist eine sehr breite Satellitenlinie im Bereich von 292 eV und eine chemisch verschobene Komponente zu erkennen. Diese Komponente ist um 2,2 eV zu höheren Bindungsenergien im Vergleich zur Hauptemission der C1s-Linie verschoben. Eine solch starke Verschiebung kann nur von Atomen ausgelöst werden, die eine deutlich höhere Elektronegativität als Kohlenstoff besitzen. Im vorliegenden ETM-Molekül kommt hierzu nur Stickstoff in Frage. Im NPB-Molekül, das in Abschnitt 6.1 diskutiert wurde, liegen ebenfalls C-N-Bindungen vor. Ausgehend von der Hauptemission ist die Emission dieser Kohlenstoffatome jedoch nur 1,1 eV zu höheren Bindungsenergien verschoben. Ohne weitere Diskussion der Strukturformel zeigt dies, dass im ETM-Molekül Kohlenstoffatome auftreten, die an zwei Stickstoffatome gebunden sind. Nur durch eine solche Konfiguration kann der starke induktive Effekt erklärt werden.

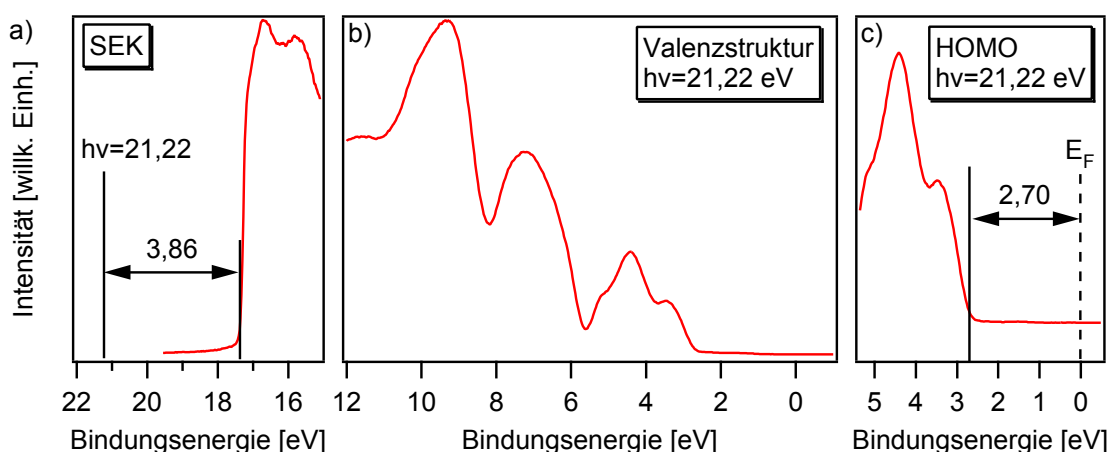


Abbildung 6.6: a) Sekundärelektronenkante, b) Valenzspektrum und c) HOMO von ETM.

Die UP-Spektren der Sekundärelektronenkante sowie des Valenzbereichs bzw. des HOMOs sind in Abbildung 6.6 gezeigt. Aus der Lage der Sekundärelektronenkante lässt sich eine Austrittsarbeit von 3,86 eV ermitteln. Abbildung 6.6 b und c verdeutlichen, dass das ETM-HOMO keine isolierte Emission erzeugt. Aus diesem Grund wird analog zu NPB die Einsatzkante zur Bestimmung der HOMO-Position in Bezug auf das Fermi-niveau verwendet. Die Einsatzkante liegt bei 2,70 eV. Damit ergibt sich ein Ionisationspotential von 6,56 eV.

6.3 TH-A und TH-B

TH-A und TH-B sind zwei Isomere, die von der Merck KGaA synthetisiert wurden. Es handelt sich um Wirtsmaterialien, die (mit einem Emitter dotiert) als Emissionsschicht in OLEDs zum Einsatz kommen. Die Strukturformeln der beiden Isomere sind in Abbil-

Abbildung 6.7 d in einer reduzierten Form gezeigt (Die vollständigen chemischen Strukturen sind mir bekannt). Das TH-A Molekül besteht aus einer 9-Phenyl-Carbazolgruppe, die über den Phenylring an eine aromatische Seitengruppe gebunden ist. Die Seitengruppe wird mit R bezeichnet. Im Fall von TH-B ist der aromatische Rest in Paraposition an die Carbazolgruppe gebunden.

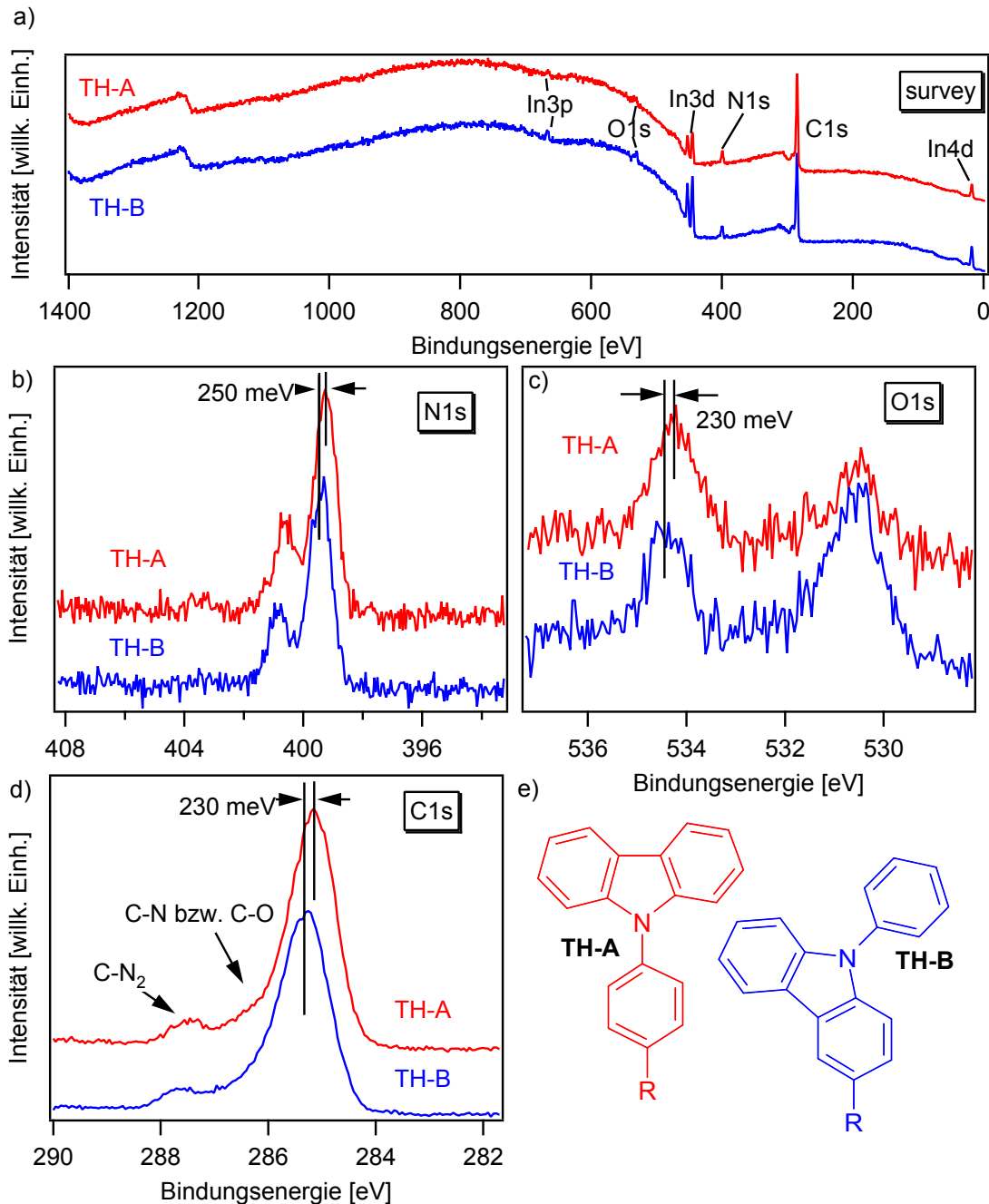


Abbildung 6.7: a) Übersichtsspektrum b) N1s- c) O1s- d) C1s-Rumpfniveauspektrum von TH-A (rot) und TH-B (blau). e) Strukturformeln der Isomere TH-A und TH-B. R bezeichnet eine organische Restgruppe.

Zur Charakterisierung der beiden Isomere wurden im Fall von TH-A 9,0 nm bzw. im Fall von TH-B 7,6 nm auf ITO-beschichtetes Glas thermisch aufgedampft und mittels Photoemission vermessen. Die Substratoberfläche wurde Ar^+ -ionengeätzt. Die Übersichtsspektren sowie die Detailspektren der N1s-, O1s- und C1s-Rumpfniveaumissionslinien der

beiden Schichten sind in Abbildung 6.7 a-d gezeigt. Spektren von TH-A sind jeweils rot und Spektren von TH-B jeweils blau dargestellt. In den Übersichtsspektren sind keine Verunreinigungen sondern nur Emissionslinien der Molekülelemente C, N und O sowie In-Emissionen des Substrats zu sehen. Die N1s-Detailspektren bestehen aus zwei chemisch verschobenen Komponenten und zeigen, dass in TH-A bzw. TH-B zwei verschieden gebundene Stickstoffatome auftreten. In den O1s-Spektren ist bei 530,5 eV eine Emission zu beobachten, die noch vom ITO-Substrat stammt. Die eigentlichen O1s-Emissionen der beiden Isomere treten bei ca. 534,5 eV auf. Die vollständig symmetrische Spektrenform zeigt, dass Sauerstoff nur in einem Bindungszustand im Molekül, genauer gesagt in der aromatischen Seitengruppe R, vorliegt. Die im Molekül vorhandenen C-O bzw. C-N Bindungen führen zu einer charakteristischen Form der C1s-Rumpfniveaumissionslinie, die in Abbildung 6.7 d gezeigt ist. Die im Bereich von 287,7 eV auftretende Komponente lässt sich C-Atomen in der Seitengruppe zuordnen, die an zwei Stickstoffatome gebunden sind. Die Kohlenstoffatome, die am Phenylstickstoff hängen bzw. an Sauerstoff gebunden sind, verursachen die Schulterstruktur bei rund 286,5 eV. Bei Betrachtung der drei Rumpfniveaumissionslinien der beiden Isomere fällt auf, dass in allen drei Fällen die Emissionslinien von TH-A um ca. 250 meV zu kleineren Bindungsenergien verschoben sind. Hieran wird deutlich, dass schon geringste Änderungen in der Molekülkonformation merkliche Auswirkungen auf die Bindungsenergiepositionen der Rumpfniveaus im gedampften Film hervorrufen.

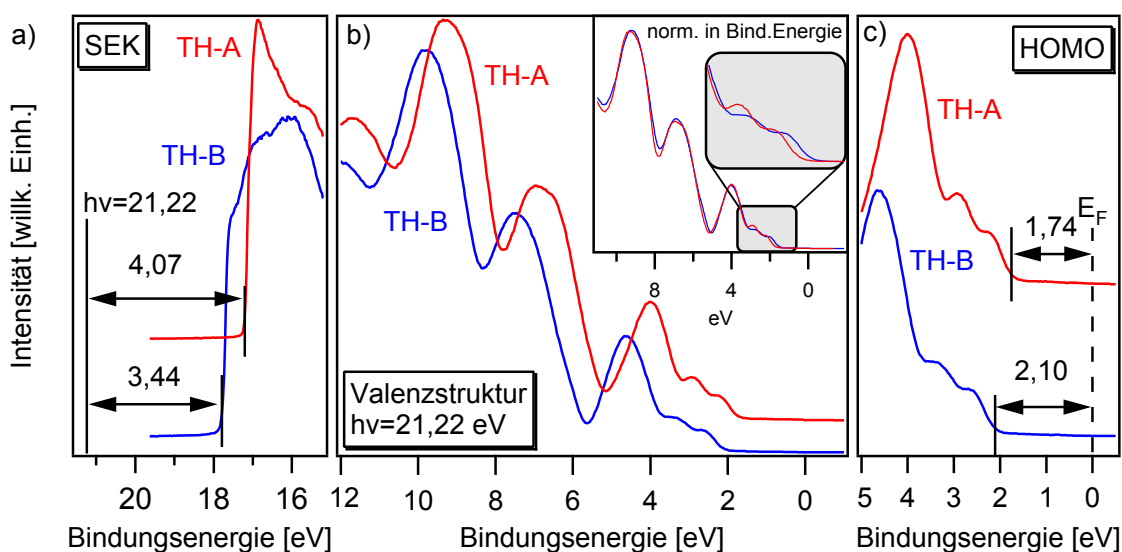


Abbildung 6.8: a) Sekundärelektronenkante, b) Valenzspektrum und c) HOMO von TH-A (rot) und TH-B (blau). Die Valenzspektren von TH-A und TH-B sind in b) zusätzlich auf ihre Bindungsenergie normiert. Hierfür wurde das TH-B Spektrum um 600 meV zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben.

In Abbildung 6.8 sind die UP-Spektren der beiden TH-Schichten dargestellt. Aus den deutlich gegeneinander verschobenen Sekundärelektronenkanten lassen sich die Austrittsarbeiten der Isomerfilme bestimmen. Im Fall von TH-A beträgt die Austrittsarbeit 4,07 eV. Für das andere Isomer wird mit 3,44 eV ein um gut 600 meV kleinerer Wert bestimmt. Unterschiede lassen sich auch bei Betrachtung der Valenzspektren in Abbildung 6.8 b beobachten. Die Form der beiden Spektren scheint zwar identisch (eine zweikomponentige Struktur im Bereich des HOMOs und drei stark ausgeprägte Emissionsmaxima), das TH-B

Spektrum ist jedoch relativ zum TH-A Spektrum zu höheren Bindungsenergien verschoben. In der kleinen Zusatzabbildung in Abb. 6.8 b sind die beiden Valenzspektren auf ihre Bindungsenergie normiert dargestellt. Hierzu wurde das TH-B Spektrum um 600 meV zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben, sodass die drei Emissionsmaxima beider Spektren passend überlagern. Im hochenergetischen Bereich bis ca. 3,5 eV lassen sich kaum Unterschiede in der spektralen Form feststellen. Diese treten erst unterhalb von 3,5 eV auf: Die scheinbar zweikomponentige Struktur, die die HOMO-Emission beinhaltet, ist im Fall von TH-B energetisch breiter ausgedehnt und zeigt schwächer ausgeprägte Maxima. Zur Verdeutlichung dieses Sachverhalts ist der entsprechende Bereich grau hinterlegt und vergrößert dargestellt. Analog zu den stark differierenden Austrittsarbeiten wurden auch verschiedene HOMO-Positionen relativ zum Fermi-niveau bestimmt. Im Fall von TH-A lässt sich aus Abbildung 6.8 c eine HOMO-Einsatzkante von 1,74 eV entnehmen. Dagegen liegt die TH-B-HOMO-Einsatzkante bei 2,10 eV. Als Summe von Austrittsarbeit und HOMO-Wert lässt sich das Ionisationspotential ermitteln. Für TH-A ergibt sich ein Wert von 5,81 eV. Im Vergleich dazu wird für das Isomer TH-B im aufgedampften Film mit 5,54 eV ein um 270 meV kleinerer Wert bestimmt. Der Unterschied überrascht zunächst, da auch theoretische Berechnungen ² quasi identische Ionisationspotentiale für beide Isomere vorhersagen. Die entsprechenden Werte sind in Tabelle 6.2 zusammengefasst. Zusätzlich zu den hier gezeigten UP-Messungen wurden von der Merck KGaA die Ionisationspotentiale beider thermisch aufgedampfter Schichten mittels Photoelektronen-yield-spektroskopie bzw. Photoelektronenspektroskopie an Luft (PESA, von engl. photoelectron spectroscopy in air) ermittelt. Hierzu wurde der „Surface Analyzer AC-3“ des Herstellers Riken Keiki verwendet. Im Fall dieses Spektrometers erfolgt die Anregung der Photoelektronen mittels einer Deuterium Lampe, die Strahlung im Bereich von 4-7 eV emittiert. Während der Messung wird die Lichtenergie im erwähnten Energiebereich in 0,05 eV Schritten durchgestimmt und für jede Wellenlänge die photoelektrische Quantenausbeute Y bestimmt [94, 95]. Hiermit ist die Zahl der Photoelektronen pro einfallendem Photon gemeint. Die Detektion der Photoelektronen erfolgt mit einem sogenannten „open counter“, einem modifizierten zylindrischen Zähler [96]. Zur Auswertung wird die standardisierte photoelektrische Quantenausbeute $Y^{\frac{1}{n}}$ über der Anregungsenergie aufgetragen. n beträgt entweder 2 oder 3 und hängt vorwiegend von der Form der Zustandsdichte an der oberen Kante des besetzten Zustands und der Transmissionswahrscheinlichkeit der Photoelektronen durch die Oberfläche ab [97]. Das Resultat einer entsprechenden Auftragung ist eine Gerade mit einer gewissen Steigung. Dies ist schematisch in Abbildung 6.9 gezeigt. Ist die Lichtenergie kleiner als das Ionisationspotential des Materials, so findet noch kein Photoemissionsprozess statt. Erst oberhalb einer bestimmten Schwellenenergie beginnt die Quantenausbeute mit zunehmender Lichtenergie anzusteigen. Der Schnittpunkt der zwei so entstehenden Geraden ergibt das Ionisationspotential. Zur Messung wurden 50 nm dicke TH-Schichten auf ITO mittels Vakuum-evaporation aufgebracht. Auch die PESA-Messungen, deren Ergebnisse in Tabelle 6.2 zusammengefasst sind, be-

² Durchgeführt von der Merck KGaA. Zur Berechnung der HOMOs wurde das Programmpaket „Gaussian“ verwendet. Es wurde zuerst eine Geometrieoptimierung mit der semi-empirischen Methode AM1 mit Ladung 0 und Multiplizität 1 durchgeführt. Im Anschluss erfolgte auf Grundlage der optimierten Geometrie eine Energierechnung (single point). Hierbei wurde die TDDFT-Methode B3PW91 mit Basissatz 6-31G(d) verwendet. Die hieraus resultierende HOMO-Energie wurde in einen anhand von CV-Messungen kalibrierten Wert umgerechnet.

stätigen die Tatsache, dass die Isomere TH-A und TH-B ein um 270 meV verschiedenes Ionisationspotential im aufgedampften Film aufweisen.

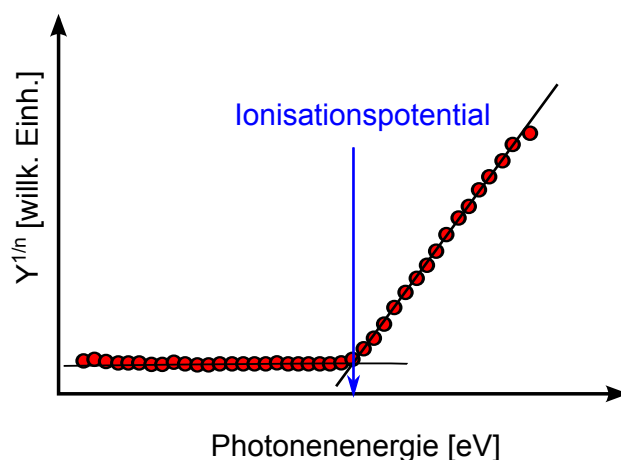


Abbildung 6.9: Schematische Darstellung eines Photoelektronenieldspektrums. Die standardisierte photoelektrische Quantenausbeute ist über der Photonenenergie aufgetragen.

Es lässt sich zusammenfassen, dass die unterschiedliche Anbindung der sonst identischen organischen Restgruppe an den Hauptteil des TH-Moleküls großen Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften der aufgedampften Schichten hat. Die beiden TH-Schichten unterscheiden sich nicht nur in ihrer Austrittsarbeit und der Lage des Fermi-niveaus in der Energielücke sondern auch in ihrem Ionisationspotential. Es hat sich gezeigt, dass beim Vergleich von aufgedampften TH-A- und TH-B-Schichten die energetisch tiefer liegenden Valenzorbitale (die drei Maxima in der Valenzstruktur) eine Differenz von 600 meV Bindungsenergie in Bezug auf das Fermi-niveau aufweisen. Diese Differenz entspricht genau der Differenz der ermittelten Austrittsarbeiten. Somit liegen äquivalente Valenzorbitale der beiden aufgedampften Isomerschichten - HOMO ausgenommen - bei derselben Energie in Bezug auf das Vakuumniveau. Eine solche Äquivalenz lässt sich dagegen bei den Rumpfniveaus nicht beobachten. In Referenz zum Vakuumniveau ist die Bindungsenergie im Fall von TH-B stets rund 400 meV kleiner als im Fall von TH-A. Aber auch die optischen Eigenschaften der Isomere zeigen Unterschiede. So weist TH-A eine optische Energielücke von 3,2 eV auf. Die Energielücke von TH-B beträgt dagegen nur 3,0 eV³.

Tabelle 6.2: Übersicht über die mittels verschiedener Methoden bestimmten Ionisationspotentiale der TH-Isomere

Methode	$I_p(\text{TH-A})$ [eV]	$I_p(\text{TH-B})$ [eV]	ΔI_p [eV]
UPS	5,81	5,54	0,27
PESA	5,93	5,66	0,27
berechnet	5,56	5,52	0,04

³ Absorptionsspektren wurden von der Merck KGaA aufgenommen und ausgewertet.

6.4 Résumé

In diesem Kapitel wurden die elektronischen Eigenschaften der in den Modell-OLEDs enthaltenen zentralen Materialien NPB, ETM, TH-A und TH-B vorgestellt. Als Charakterisierungsmethode wurde die Photoelektronenspektroskopie eingesetzt. Abbildung 6.10 fasst die elektronischen Eigenschaften in einem Anderson-Diagramm zusammen. Hierbei wird das Vakuumniveau als gemeinsames Energieniveau angesetzt. Die Transportlücken und damit die Positionen der LUMOs sind mit Hilfe der optischen Lücken und Gleichung 3.2 abgeschätzt worden. Aus diesem Grund sind sie nur als Punktlinie in den Anderson-Diagrammen eingezeichnet.

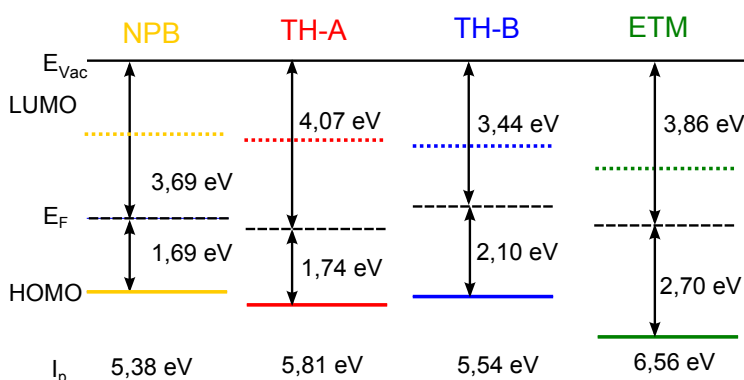


Abbildung 6.10: Andersondiagramme von NPB, TH-A, TH-B und ETM. Die LUMO-Niveaus wurden über die optischen Lücken und Gleichung 3.2 approximiert. Zusätzlich ist für jedes Material das Ionisationspotential notiert.

Ein zentraler Aspekt bei Betrachtung der Andersondiagramme ist die Tatsache, dass sich die aufgedampften TH-Isomerschichten trotz des quasi gleichen chemischen Aufbaus der Moleküle so drastisch in ihren elektronischen Eigenschaften wie Ionisationspotential und Fermi-niveauposition in der Energielücke unterscheiden. Die Erkenntnis über die Ionisationspotentialunterschiede scheint die vorherrschende Literaturmeinung über die Ursache der schichtdickenabhängigen Einsatzspannungsverschiebung zu untermauern: Pfeiffer et al. postulieren, dass eine Injektionsbarriere den Verschiebungseffekt hervorruft (vgl. Kapitel 2). Anhand der in Abbildung 6.10 dargestellten Andersondiagramme soll im Folgenden das Lochinjektionsverhalten von NPB in TH-A bzw. -B näher betrachtet werden. Auf Grund der nur indirekt bestimmten Elektronenaffinitäten bleibt das Elektroneninjektionsverhalten an dieser Stelle unberücksichtigt. Unter Anwendung der Andersonregel (vgl. Abschnitt 3.3) lässt sich eine Lochinjektionsbarriere von NPB in TH-B von gerade einmal 160 meV berechnen. Da nun TH-A ein um 270 meV größeres Ionisationspotential aufweist, ist analog die erwartete Lochinjektionsbarriere um diesen Betrag größer und berechnet sich zu 430 meV. Die Gültigkeit der Andersonregel muss an Hand von Photoemissionsgrenzflächenexperimenten überprüft werden. Diese werden in Kapitel 9 gezeigt. Selbst wenn scheinbar im Fall von TH-A, also des Isomers, bei dem der Einsatzspannungseffekt beobachtet wird, eine deutlich größere Injektionsbarriere vorliegt, bleibt immer noch zu klären, ob die Injektionsbarriere auch wirklich die Ursache des Effekts darstellt.

7 Orientierungseffekte in aufgedampften TH-A- und TH-B-Schichten

Bei der Materialcharakterisierung im vorangegangenen Kapitel wurde deutlich, dass sich das Ionisationspotential der beiden TH-Isomerschichten um 270 meV unterscheidet, obwohl DFT-Rechnungen quasi gleiche Werte für beide Materialien vorhersagen. In der Literatur sind mehrere Fälle bekannt, bei denen das experimentell bestimmte Ionisationspotential des organischen Films von der Molekülorientierung in der Schicht abhängt [98–100]. Als Grund für ein solches Verhalten wird das Auftreten eines intrinsischen Oberflächendipols in den orientierten Schichten genannt. So konnten beispielsweise Chen et al. zeigen, dass das Ionisationspotential von aufrecht stehendem CuPc um 400 meV kleiner ist als im Fall flach liegender Moleküle [100]. Im dagegen vollständig fluoridierten F_{16} CuPc ist das I_p der Schicht mit aufrecht stehenden Molekülen um 850 meV größer als wenn die Moleküle flach liegend aufgewachsen sind [100]. Ob es nun zu einer Vergrößerung oder zu einer Verkleinerung des Ionisationspotentials kommt, hängt von den entgegengesetzten Oberflächendipolen ab, die von den verschiedenen intramolekularen dipolaren Bindungen in stehendem CuPc and F_{16} CuPc herrühren. Aus diesem Grund ist es naheliegend zu überprüfen, ob die Ionisationspotentialunterschiede der beiden TH-Isomere auch von einer unterschiedlichen Molekülorientierung im aufgedampften Film abhängen. Weiterhin stellt sich die Frage, ob Orientierungseffekte möglicherweise die schichtdickenabhängige Einsatzspannungsverschiebung erklären könnten. Um diese Hypothesen zu überprüfen, wurden in diesem Kapitel Orientierungsuntersuchungen mittels IR-Spektroskopie durchgeführt.

Alle in diesem Kapitel gezeigten IR-Messungen wurden in Zusammenarbeit mit Dr. Tobias Glaser, Universität Heidelberg (Arbeitsgruppe Prof. Dr. A. Pucci) durchgeführt und ausgewertet.

7.1 TH-A und TH-B auf Siliziumsubstraten

Zur Untersuchung der Molekülorientierung in TH-A- bzw. TH-B-Filmen wurden IR-Transmissionsspektren bei verschiedenen Einfallswinkeln des linear polarisierten Lichts aufgenommen. Eine solche Messung setzt eine gewisse Transparenz des Substrats im infraroten Wellenlängenbereich voraus. Das in dieser Arbeit standardmäßig als Substrat verwendete ITO weist jedoch unterhalb von 3300 cm^{-1} und damit im relevanten Wellenlängenbereich keinerlei Transparenz auf [101]. Damit scheiden ITO-Substrate für die IR-Messungen aus. Stattdessen wurde für die Messungen ein Stück eines Silizium-Wafers verwendet, der eine wenige Nanometer dicke native Oxidschicht aufweist. Es handelte sich um czochalski-gezogenes Silizium, das wenig Verunreinigungen enthält und gemäß

Hersteller einen spezifischen Widerstand von über 5000 Ωcm hat. Die Silizium-Stücke hatten eine Dicke von 1 mm und waren beidseitig poliert.

Da die Infrarot-Messungen nun auf Siliziumsubstraten durchgeführt werden mussten, war an erster Stelle zu überprüfen, ob auch auf diesen Substraten unterschiedliche Ionisationspotentiale für die beiden TH-Isomere an aufgedampften Schichten bestimmt werden können. Hierzu wurden 9,4 nm TH-A bzw. 9,9 nm TH-B auf Silizium durch thermische Verdampfung abgeschieden und die entsprechenden Schichten mittels Photoemission charakterisiert. Die Sekundärelektronenkanten und die Valenzspektren im Bereich des HOMO sind in Abbildung 7.1 a und b gezeigt. Die Valenzspektren sind in Abbildung 7.1 c erneut dargestellt. Hierbei ist die Bindungsenergie allerdings in Referenz zum Vakuumniveau und nicht wie zuvor in Bezug zum Fermi-niveau angegeben. Somit kann direkt das Ionisationspotential abgelesen werden. Analog zu den Messungen auf ITO ergibt sich für TH-A auf Silizium ein I_p von 5,81 eV und für TH-B ein I_p von 5,54 eV. Damit liegt sowohl bei einer Abscheidung der Isomere auf ITO wie auch auf Silizium ein Ionisationspotentialunterschied von 270 meV vor.

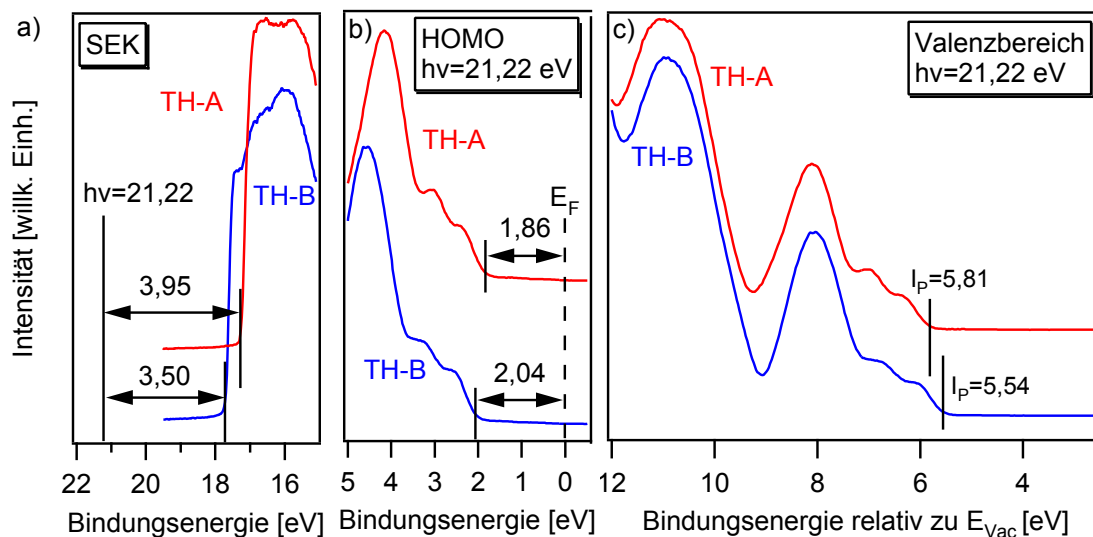


Abbildung 7.1: a) Sekundärelektronenkante b) HOMO c) Valenzbereich von TH-A bzw. TH-B auf Siliziumsubstrat. Im Fall von Abbildung c) ist die Bindungsenergie in Referenz zum Vakuumniveau angegeben, um direkt erkennen zu können, dass sich beide Isomere auch bei Abscheidung auf Si in ihrem Ionisationspotential unterscheiden.

7.2 IR-Spektren und DFT-Berechnungen

Für die IR-Messungen wurden 26 nm TH-A bzw. 32 nm TH-B auf Siliziumsubstraten präpariert. Die thermische Abscheidung erfolgte in der in Abschnitt 4.3 beschriebenen Organik-Aufdampfkammer des Clustertools. Danach wurden die Proben ohne Unterbrechung des Vakuums in die UHV-Kammer des IR-Aufbaus geschleust. Die Spektren der beiden TH-Schichten sind in Abbildung 7.2 dargestellt. Hierbei wurde linear polarisiertes Licht verwendet. Es ist zu erkennen, dass die Spektren der beiden Isomere eine sehr große Ähnlichkeit aufweisen. In den Wellenzahlbereichen zwischen 1450 cm^{-1} und 1500 cm^{-1} sowie zwischen 1560 cm^{-1} und 1600 cm^{-1} sind jedoch Unterschiede zu beobachten.

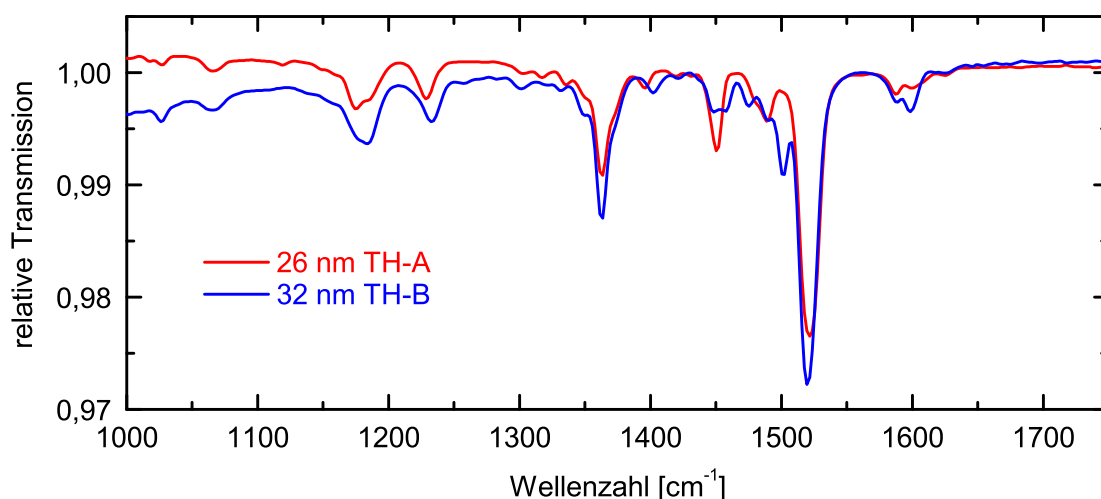


Abbildung 7.2: Experimentelle IR-Spektren von 26 nm TH-A bzw. 32 nm TH-B auf Silizium.

Zur Zuordnung der experimentellen Absorptionsbanden zu den jeweiligen atomaren Verschiebungsvektoren wurden von Dr. Philipp Harbach¹ DFT-Rechnungen durchgeführt. Zur Berechnung der Schwingungsfrequenzen mit den zugehörigen Oszillatorstärken wurde das B3PW91 Funktional mit dem Basissatz 6-31G(D) verwendet [103–105]. Hierbei ist zu beachten, dass diese DFT-Berechnungen die Schwingungsfrequenzen überschätzen, da anharmonische Effekte vernachlässigt werden [106, 107]. Aus diesem Grund werden die berechneten Frequenzen zumeist mit einem Skalierungsfaktor von $k < 1$ multipliziert. Im vorliegenden Fall wurde jeweils ein Faktor von $k = 0,9631$ verwendet. Um nun aus den Ergebnissen der DFT-Rechnung ein quantenmechanisch berechnetes Transmissionsspektrum zu erhalten, wurde zunächst mit der kommerziell erhältlichen Software SCOUT ein Modell für die dielektrische Funktion von TH-A bzw. TH-B erstellt. Das Modell besteht aus einem dielektrischen Hintergrund ϵ_∞ und für jede Schwingung einem Brendeloszillator. Ein Brendeloszillator stellt die Faltung eines Gauß- und eines Lorentzoszillators dar. Die Intensität und Frequenz der Schwingung wurde jeweils aus den quantenmechanischen Berechnungen übernommen. Jedem Brendeloszillator wurde dabei eine Lorentz-Verbreiterung von 4 1/cm und eine Gauß-Verbreiterung von 3 1/cm zugeordnet, die zu einer Halbwertsbreite der Banden von $\text{FWHM} \approx 10 \text{ 1/cm}$ führen. Dieser Wert entspricht der Halbwertsbreite in den experimentellen Transmissionsspektren. Mit dem so erhaltenen Modell der dielektrischen Funktion wurde mittels SCOUT das Transmissionsspektrum von TH-A bzw. TH-B auf Silizium simuliert. Diese quantenmechanisch berechneten IR-Spektren sowie die experimentellen Transmissionsspektren der beiden TH-Isomere sind in Abbildung 7.3 gezeigt. Hierbei ist zu erkennen, dass berechnetes und experimentelles Spektrum sowohl in der relativen Intensität der einzelnen Banden wie auch in der Position der Banden bei TH-A und TH-B sehr gut übereinstimmen. In Abbildung 7.3 ist die Zuordnung der gemessenen Absorptionsbanden zu den DFT-berechneten Moden mittels vertikaler Linien visualisiert. Die Abweichung hierbei beträgt maximal 12 1/cm .

¹ Dr. Philipp Harbach, Merck KGaA. Für die DFT-Rechnungen wurde das Programm Gaussian09 [102] verwendet.

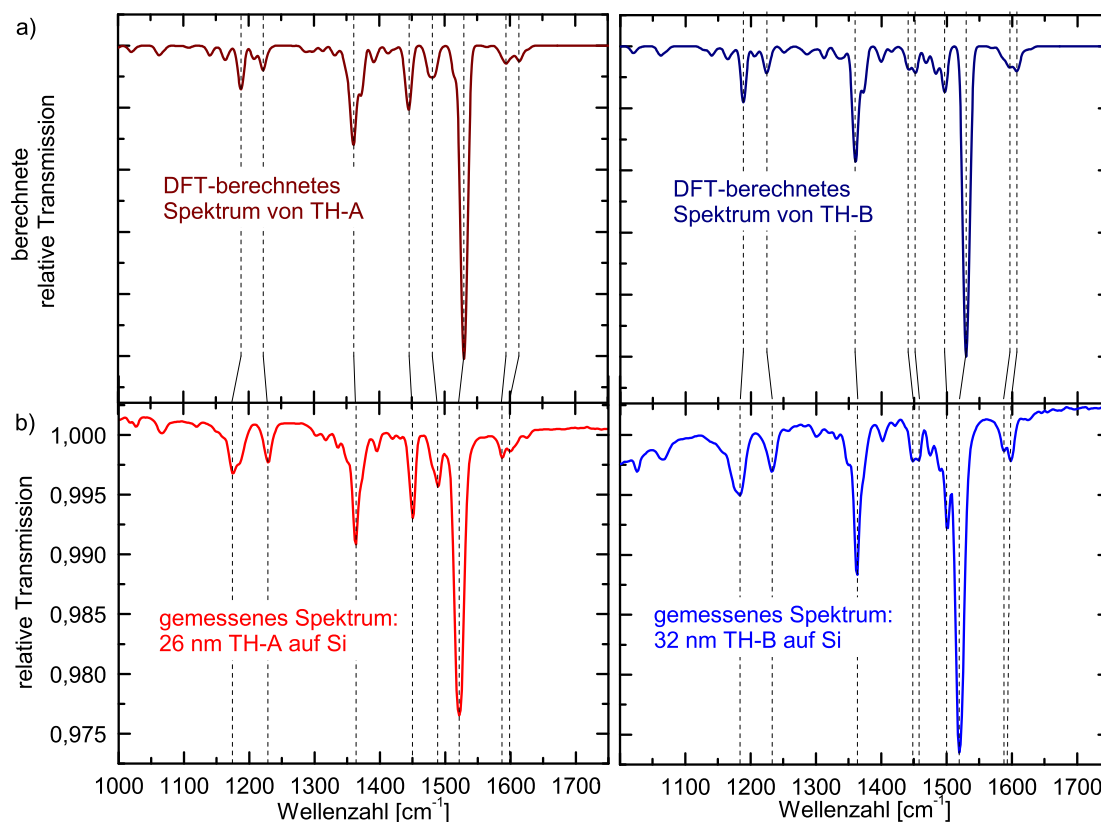


Abbildung 7.3: a) Quantenmechanisch berechnete Spektren von TH-A bzw. TH-B in der Gasphase. b) Experimentelle Spektren von TH-A bzw. TH-B auf Silizium. Die vertikalen Linien ordnen die gemessenen Banden den berechneten Moden zu.

7.3 Winkelabhängige Messungen

Um nun eventuelle Orientierungseffekte der Moleküle in der Schicht spezifizieren zu können, wurden Transmissionsspektren der oben beschriebenen TH-A bzw. TH-B Schichten bei verschiedenen Einfallswinkeln aufgenommen. Der Einfallswinkel des p-polarisierten Lichts ist hierbei relativ zum Lot der Substratebene angegeben und betrug 0° , 30° , 45° , 60° und 75° . Die entsprechenden Spektren der TH-A-Schicht sind in Abbildung 7.4 a gezeigt. Die jeweiligen Spektren der TH-B-Schicht können Abbildung 7.4 b entnommen werden. In beiden Fällen ist zu erkennen, dass es zu Intensitätsänderungen (besser gesagt zu einer höheren Absorption) mit zunehmendem Winkel kommt. Zur besseren Darstellung dieses Sachverhalts sind in Abbildung 7.4 b und d die Spektren im Bereich zwischen 1300 1/cm und 1700 1/cm als Überlagerung gezeigt. Bei Variation des Einfallswinkels treten stets Intensitätsänderungen auf Grund von Änderungen des optischen Wegs und des Reflexionskoeffizienten auf. Fällt das Licht nicht mehr orthogonal zur Substratebene ein, muss automatisch ein größerer optischer Weg durch die Schicht und das Substrat zurückgelegt werden. Das spektroskopierte Schichtsystem scheint dicker zu sein. In Folge dessen wird die Absorption erhöht und stärkere Banden werden beobachtet. Weiterhin verdeutlichen die Fresnell'schen Formeln, dass der Reflexionskoeffizient vom Einfallswinkel abhängt [108]. Da diese Änderungen noch von der Frequenz und der Intensität der Banden abhängen, ändern sich auch die relativen Intensitäten der einzelnen Absorptionsbanden zueinander bei Variation des Einfallswinkels des Lichts. Neben diesen, durch

die Messgeometrie bedingten Intensitätsänderungen, können auch noch orientierungsbedingte Intensitätsänderungen auftreten. Der Zusammenhang zwischen Orientierung des Übergangsdipolmoments, der elektrischen Feldrichtung des Lichts und der Stärke der Absorptionsbande ist in Abschnitt 4.6.3 gezeigt. Demnach werden bei Verwendung von p-polarisiertem Licht und Erhöhung des Einfallswinkels Absorptionsbanden von Schwingungen geschwächt, deren Übergangsdipolmoment parallel zur Substratoberfläche orientiert ist. Steht dagegen das Übergangsdipolmoment senkrecht zur Substratoberfläche, können die entsprechenden Moden bei der 0° Messung fast nicht angeregt werden, nehmen mit größer werdendem Einfallswinkel des Lichts jedoch immer mehr an Intensität zu.

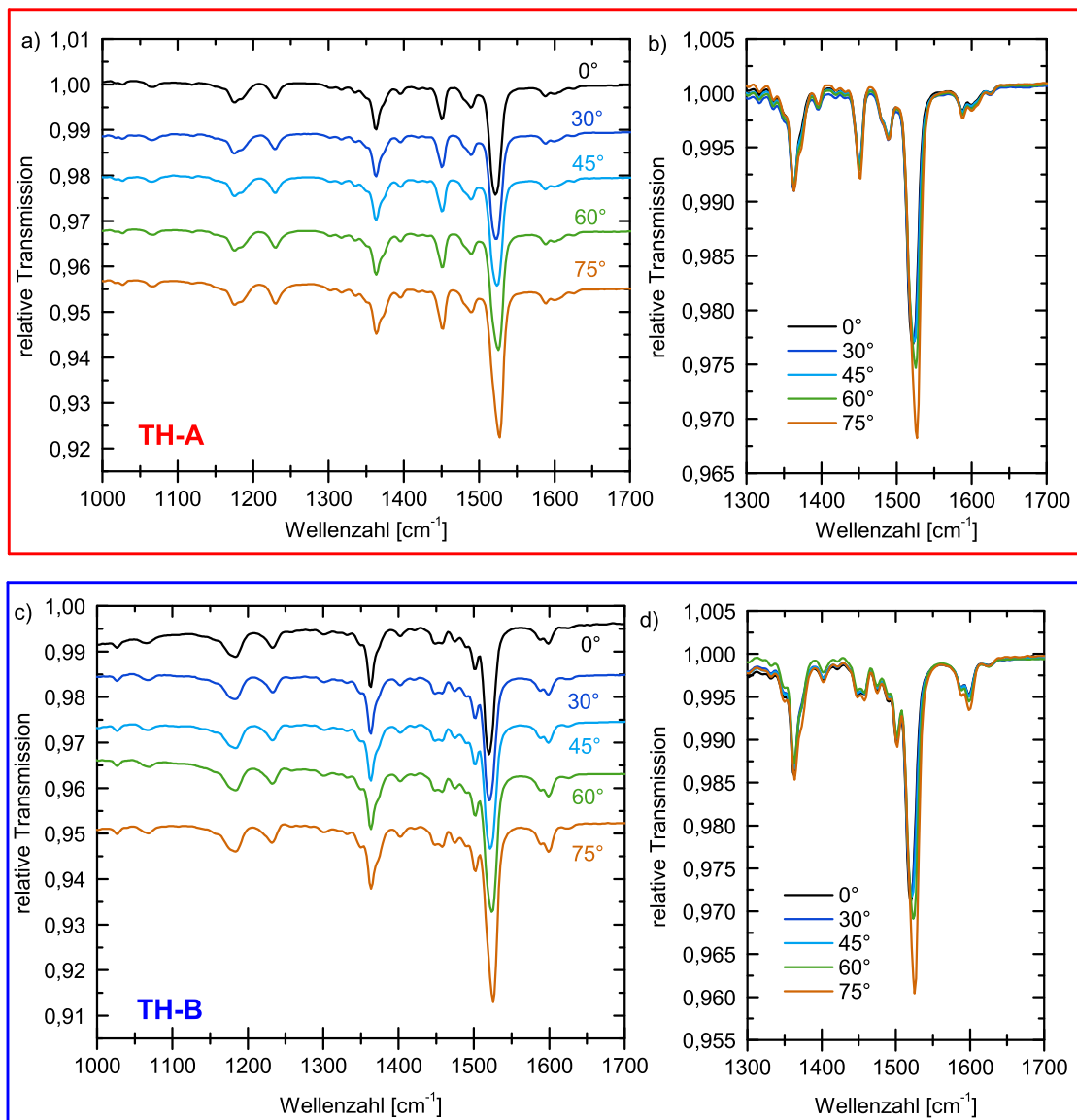


Abbildung 7.4: a) Transmissionsspektren der 26 nm dicken TH-A-Schicht auf Silizium, die unter verschiedenen Einfallswinkeln aufgenommen wurden. Die Gradzahl gibt den Winkel zwischen Lichtstrahl und Lot der Substratebene an. Die Spektren wurden gegeneinander verschoben. b) Zoom der in a) gezeigten Spektren. Hierbei sind die Spektren als Überlagerung dargestellt. c) Transmissionsspektren der 32 nm dicken TH-B-Schicht auf Silizium, die unter verschiedenen Einfallswinkeln aufgenommen wurden. Alle Spektren sind relativ zueinander verschoben worden. d) Zoom und Überlagerung der in c) gezeigten Spektren.

Um nun Intensitätsänderungen, die von einer Veränderung des optischen Wegs und des Reflexionskoeffizienten hervorgerufen werden, von den orientierungsbedingten Änderungen trennen zu können, mussten die bei verschiedenen Winkeln gemessenen experimentellen Spektren mit entsprechenden simulierten Spektren verglichen werden. In der Simulation wurde dabei keine Orientierung der Moleküle angenommen. Tritt demnach eine Abweichung zwischen gemessenem und simuliertem Spektrum auf, können Orientierungseffekte diskutiert werden. Um die Transmissionsspektren in Abhängigkeit des Orientierungswinkels simulieren zu können, musste ein Modell der dielektrischen Funktion des untersuchten Materials erstellt werden. Die Modellierung erfolgte an Hand der in Abbildung 7.2 dargestellten experimentell aufgenommenen Transmissionsspektren von TH-A bzw. TH-B. Hierzu wurden im Fall von TH-A das experimentelle Spektrum unter Verwendung von 31 Brendel-Oszillatoren und einem dielektrischen Hintergrund von $\epsilon_{\infty}=2,77$ mit dem Programm SCOUT angepasst. Die Anpassung wurde für einen Wellenzahlbereich zwischen 1000 1/cm und 1700 1/cm durchgeführt. Die Position, Stärke und Gaußverbreiterung der einzelnen Oszillatoren wurde als Anpassungsparameter freigegeben, während die Dämpfung für alle Oszillatoren 4 1/cm betrug. Das zudem benötigte Modell der Siliziumreferenz konnte aus [78] entnommen werden. Im Fall von TH-B wurden 33 Brendel-Oszillatoren und ein Wert von ebenfalls $\epsilon_{\infty}=2,77$ für den dielektrischen Hintergrund verwendet. Die entsprechende Anpassung des experimentellen TH-A- bzw. TH-B-Spektrums ist in Abbildung 7.5 a zu sehen. Im Teil b dieser Abbildung ist die zugrunde liegende experimentelle dielektrische Funktion von TH-A bzw. TH-B gezeigt. Anhand des präsentierten Modells wurden nun Transmissionsspektren von TH-A bzw. TH-B auf Silizium unter verschiedenen Einfallswinkeln des Lichtes simuliert. Diese sind in Abbildung 7.5 c gezeigt. In schwarz sind die gemessenen Spektren und in rot die simulierten Spektren dargestellt.

Sowohl für die TH-A- wie auch die TH-B-Schicht zeigen die für verschiedenen Einfallswinkel simulierten Transmissionsspektren und ihrer jeweiligen experimentell ermittelten Äquivalente eine große Ähnlichkeit. Erst bei genauerer Betrachtung sind kleine Unterschiede zu erkennen. In beiden Fällen ist mit zunehmendem Winkel die Absorptionsbande bei 1362 1/cm im experimentellen Spektrum schwächer als im simulierten Spektrum ausgeprägt. Die sehr intensive, bei 1520 1/cm auftretende Schwingungsbande zeigt dagegen ein umgekehrtes Verhalten. Hier tritt mit zunehmendem Winkel stärkere Absorption auf als gemäß der Simulation vorhergesagt wurde. Demnach kann die Bande bei 1520 1/cm Schwingungen zugeordnet werden, deren Übergangsdipolmoment eher senkrecht zur Substratebene steht. Die Tatsache, dass im Fall der bei 1362 1/cm auftretenden Absorptionsbande eine Abschwächung im Vergleich zur Simulation mit steigendem Winkel zu beobachten ist, deutet auf Schwingungen hin, deren Übergangsdipolmoment eher parallel zur Substratebene steht. Wird bei Variation des Einfallswinkels des polarisierten Lichtes sowohl die Abschwächung von Banden als auch die Verstärkung anderer Banden im Vergleich zur Simulation beobachtet, ist dies ein Zeichen für eine Vorzugsorientierung der Moleküle im aufgedampften Film. Im vorliegenden Fall der TH-Schichten ist zu beachten, dass die Abweichungen der experimentellen von den simulierten Transmissionsspektren sehr gering sind. Aus diesem Grund kann nicht von orientierten Filmen gesprochen werden, wie es z.B. im Fall von F_4ZnPc beobachtet werden konnte [108]. Vielmehr scheint eine sehr, sehr schwach ausgeprägte Vorzugsorientierung vorzuliegen, d.h. ein sehr geringer Anteil der Moleküle zeigt ein orientiertes Aufwuchsverhalten. Dies

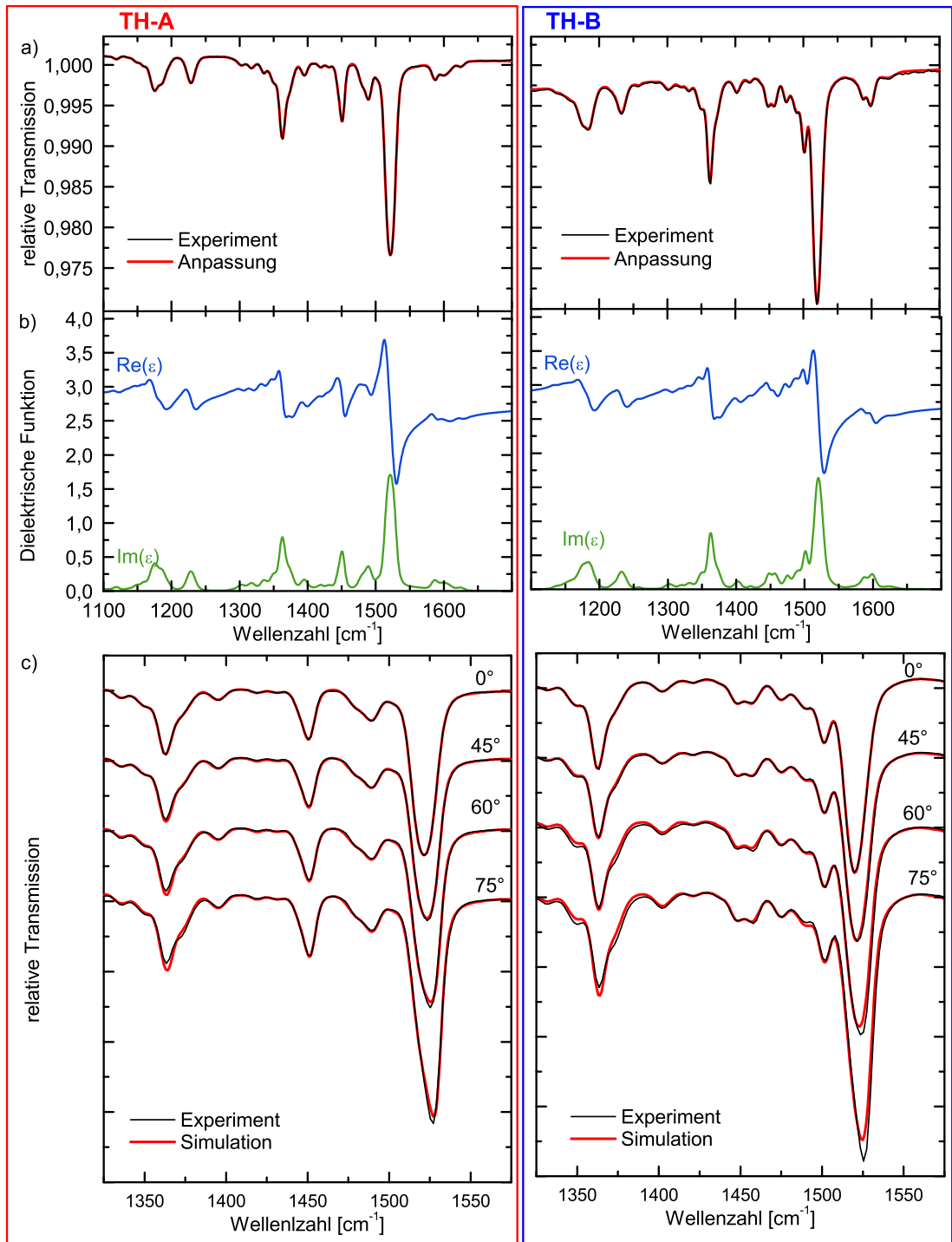


Abbildung 7.5: a) Experimentelles Transmissionsspektrum von TH-A bzw. TH-B (schwarz) inklusive einer Anpassung (rot), die auf der in b) gezeigten dielektrischen Funktion basiert. b) Dielektrische Funktionen von TH-A bzw. TH-B, die durch Modellierung der in a) gezeigten experimentellen Spektren gewonnen wurden. c) Unter verschiedenen Einfallswinkeln des polarisierten Lichts gemessenen Transmissionsspektren von TH-A bzw. TH-B (schwarz) und entsprechende, für die jeweiligen Winkel simulierte Spektren (rot).

trifft sogar mehr auf die untersuchte TH-B-Schicht als auf die TH-A-Schicht zu, da im Fall von TH-B die winkelabhängigen Abweichungen der gemessenen von den simulierten Spektren stärker ausgeprägt sind.

7.4 Einfluss von Molekülorientierung auf die Einsatzspannung

Die durchgeführten IR-Messungen zeigen, dass in den aufgedampften TH-Filmen eine sehr schwach ausgeprägte Vorzugsorientierung der Moleküle vorzuliegen scheint. Auch wenn diese wohl in TH-A geringer als in TH-B zu beobachten ist, stellt sich die Frage, ob eine solche schwache Anisotropie dennoch einen Einfluss auf die Einsatzspannung im Fall der TH-A-Schichtdickenänderung haben könnte. Unter der Annahme, dass ein gewisser Anteil der TH-A-Moleküle orientiert ist, rufen deren Dipolmomente ein elektrisches Feld hervor. Dies soll im Folgenden F_D genannt werden. Es wäre nun möglich, dass dieses Feld der orientierten Moleküle dem äußeren Feld entgegenwirkt, welches durch die angelegte Spannung U an der OLED hervorgerufen wird. Somit müsste durch die äußere Spannung erst das E-Feld der orientierten Moleküle kompensiert werden, bevor Ladungsträger durch die Schicht getrieben werden können. Es soll angenommen werden, dass F_D an jeder Stelle der TH-A-Schicht die selbe Feldstärke aufweist. Wird nun die TH-A-Schichtdicke erhöht, herrscht immer noch das selbe Feld F_D in der Schicht. Unter Approximation der TH-A Schicht als Plattenkondensator muss gemäß Ausdruck 7.1 jedoch im Fall der dickeren TH-A-Schicht eine größere Spannung U_d aufgebracht werden, um das Gegenfeld F_D zu kompensieren. Als Konsequenz wäre eine schichtdickenabhängige Einsatzspannungsverschiebung zu beobachten.

$$F_D = \frac{U_d}{d_{TH-A}} = konst. \quad (7.1)$$

Demnach beinhaltet die am Bauteil angelegte Spannung U stets einen Anteil U_D zum Kompensieren des Dipolfeldes und einen Anteil U_T zum Transport der Ladungsträger durch die einzelnen Schichten. Es gilt:

$$U = U_T + U_D \quad (7.2)$$

Bei einer niedrigen Stromdichte, also knapp oberhalb der Leckströme, kann davon ausgegangen werden, dass U_D deutlich größer als U_T ist und damit U_D annähernd der Gesamtspannung U entspricht. Somit kann die Stärke des gegensätzlich gerichteten Dipolfeldes F_D aus dem Wert der beobachteten Einsatzspannungsverschiebung ΔU bei Erhöhung der TH-A-Schichtdicke um Δd abgeschätzt werden (siehe hierzu Abbildung 5.3 a). Für F_D gilt:

$$F_D = \frac{\Delta U}{\Delta d} \quad (7.3)$$

Im Folgenden soll nun der Anteil a_{or} der TH-A-Moleküle berechnet werden, die orientiert sein müssten, um die beobachtete Spannungsverschiebung von 2,8 V bei einer TH-A-Dickenvariation von 10 nm auf 50 nm in Folge eines Dipolfeldes hervorzurufen. Wie Gleichung 7.4 zu entnehmen ist, lässt sich das E-Feld eines Plattenkondensators, wie es die betrachtete TH-A Schicht in erster Näherung ist, auch über die Flächenladungsdichte σ , die Dielektrizitätskonstante des Vakuums ε_0 und die relative Dielektrizitätszahl ε_r

ausdrücken. σ lässt sich wiederum als Produkt des molekularen Dipolmoments p , der Moleküldichte ρ_{Mo} und des Anteils orientierter Moleküle schreiben (Gleichung 7.5).

$$F_D = \frac{\sigma}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (7.4)$$

$$\sigma = p \cdot \rho_{Mo} \cdot a_{or} \quad (7.5)$$

Die Moleküldichte ist definiert als die Zahl an Molekülen N pro Volumen V . Aus den Definitionen von Massendichte ρ ($\rho = m/V$), molarer Masse M ($M = m/n$) und Teilchenzahl N ($N = n \cdot N_A$) lässt sich dann ein Ausdruck für die Moleküldichte in der TH-A-Schicht herleiten:

$$\rho_{Mo} = \frac{N}{V} = \frac{\rho \cdot N_A}{M} \quad (7.6)$$

Hierbei sind m die Masse, n die Stoffmenge und N_A die Avogadrokonstante. Somit ergibt sich für den benötigten Anteil an orientierten Molekülen folgender Ausdruck:

$$a_{or} = \frac{\Delta U \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot M}{\Delta d \cdot p \cdot \rho \cdot N_A} \quad (7.7)$$

Das durchschnittliche Dipolmoment von TH-A beträgt 2,21 D und das Molekül hat eine Molmasse von 640 g/mol². Da Massendichte und relative Dielektrizitätszahl des Materials nicht bekannt sind, wurden für organische Schichten typische Werte von 1,5 g/cm³ bzw. von 3,5 für die Berechnung verwendet. Die sonstigen Zahlenwerte waren: $\Delta U = 2,8$ V, $\Delta d = 40$ nm³. Mit den hier angegebenen Werten ergibt sich ein Wert von 0,208 für a_{or} . Demnach müssten rund 21 % aller TH-A-Moleküle orientiert sein, um die beobachtete Einsatzspannungsverschiebung von 2,8 V/40 nm in Folge eines Gegenfeldes hervorzurufen. Hierbei ist zu beachten, dass der angegebene Prozentsatz ein Minimalwert darstellt, weil in der Rechnung davon ausgegangen wurde, dass die molekularen Dipolmomente senkrecht zur Schichtebene ausgerichtet sind und damit maximal zum Gegenfeld beitragen können. Der berechnete Prozentsatz von mindestens 21 % orientierter Moleküle übersteigt damit deutlich die mittels IR-Spektroskopie bestimmte, sehr schwach ausgeprägte Vorzugsorientierung. Um ein entsprechendes Gegenfeld zu generieren, wäre auch denkbar, dass die molekularen Dipolmomente nur einen sehr kleinen Winkel zur Schichtebene einnehmen. Damit müsste ein weit größerer Anteil der Moleküle orientiert sein. Die IR-Spektren zeigen jedoch das Vorliegen von eher ungeordneten Schichten. Somit können in jedem Fall Dipoleffekte in Folge orientiert aufgewachsener TH-A-Moleküle als Ursache für die schichtdickenabhängige Einsatzspannungsverschiebung ausgeschlossen werden.

² Das durchschnittliche Dipolmoment wurde von Dr. Philipp Harbach, Merck KGaA berechnet.

³ Physikalische Konstanten: $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ As/Vm, $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ Teilchen/mol

7.5 Résumé

Da in der Literatur einige Fälle bekannt sind, bei denen das Ionisationspotential ein und desselben Moleküls stark von der Molekülorientierung in den aufgedampften Filmen abhängt, wurden in diesem Kapitel Orientierungseffekte in TH-A- bzw. TH-B-Filmen mittels IR-Spektroskopie untersucht. Weil die Transmissionsmessungen auf Si-Substraten durchgeführt werden mussten, wurde zunächst mittels Photoemissionsmessungen bestätigt, dass auch auf Si-Substraten ein Ionisationspotentialunterschied von 270 meV zwischen aufgedampften TH-A- und TH-B-Schichten besteht. Es wurden Transmissionsmessungen bei unterschiedlichem Einfallswinkel des p-polarisierten Lichts an beiden TH-Isomerschichten durchgeführt. Der Vergleich dieser experimentellen Spektren mit simulierten Spektren, denen eine vollständige Isotropie der Schichten zugrunde liegt, zeigt lediglich eine sehr schwach ausgeprägte Vorzugsorientierung der Moleküle. Diese Vorzugsorientierung ist im Fall von TH-B sogar stärker ausgeprägt als im Fall des Isomers, das die Einsatzspannungsverschiebung zeigt. Somit können die deutlich verschiedenen Ionisationspotentiale der beiden TH-Isomere nicht mit einem verschieden ausgeprägten orientierten Aufwuchsverhalten der TH-Moleküle in der aufgedampften Schicht erklärt werden. Weiterhin wurde unter Berücksichtigung des mittleren Dipolmoments von TH-A der Anteil an Molekülen berechnet, der orientiert sein müsste, um ein dem äußeren elektrischen Feld entgegengerichtetes Feld zu verursachen und somit die Einsatzspannungsverschiebung hervorzurufen. Der hierzu benötigte Anteil an orientierten Molekülen beträgt mindestens 21 % und ist damit deutlich größer als die mittels IR-Spektroskopie bestimmte sehr schwach ausgeprägte Vorzugsorientierung. Somit können ausgerichtete molekulare Dipolmomente und damit ein elektrisches Gegenfeld infolge von orientiertem Aufwuchsverhalten als Grund für die Einsatzspannungsverschiebung vernachlässigt werden.

8 Bestimmung der in-operando Potentialverteilung

In diesem Kapitel werden die Potentialverteilungen in den einzelnen Schichten der in Kapitel 5.3 beschriebenen Modellbauteile detailliert untersucht. Weiterhin werden der Ladungsträgerinjektionsmechanismus und die durchschnittlichen Ladungsträgerbeweglichkeiten in den einzelnen Schichten bestimmt. Hierzu werden die experimentellen Daten mit theoretischen Modellberechnungen verglichen.

Wird eine Strom-Spannungs-Kennlinie aufgenommen, so ist nur bekannt, wie viel Spannung insgesamt über das Bauteil abfällt, um eine gewisse Stromdichte zu erreichen. Wie dagegen die Potentialverteilung innerhalb der einzelnen Schichten im Betrieb aussieht oder ob in einer Schicht ein deutlich größerer Anteil des Gesamtpotentials als in den anderen Schichten abfällt, bleibt zunächst unbekannt. Um diese Informationen zu erhalten, werden typischerweise Aufnahmen mittels SKPM (engl.: scanning kelvin probe microscopy = Raster-Kelvin-Mikroskopie) an Bauteilquerschnitten von OLEDs oder auch Solarzellen im Betrieb gemacht [109–111]. Hierbei wird eine Kelvin-Sonde mit einem Rasterkraftmikroskop kombiniert. Die Bestimmung der Kontaktpotentialdifferenz basiert auf der Messung der elektrostatischen Kräfte, die von den unterschiedlichen Austrittsarbeiten zwischen Probe und Messspitze herrühren. Dabei bezieht sich die gemessene Potentialverteilung auf das elektrische Potential. Der Gradient des elektrischen Potentials ist für die Ladungsträgerdrift verantwortlich. Hierbei werden Elektronen und Löcher auf Grund ihrer Ladung durch das Bauteil getrieben. Allerdings muss ein zweiter Aspekt beachtet werden: Elektronen und Löcher tragen nicht nur eine Ladung, sondern sind auch gleichzeitig als Teilchen zu betrachten und unterliegen damit den Gesetzen der Diffusion. Die entsprechende Triebkraft, um die Teilchen durch das Bauteil zu bewegen, stellt der Gradient des chemischen Potentials dar. Da SKPM nur das elektrische Potential betrachtet, wird die Diffusionsspannung bei dieser Methode vollständig vernachlässigt. Zum Ladungstransport tragen nun aber sowohl der Gradient des elektrischen wie auch des chemischen Potentials bei. Im Fall hoher Stromdichten liegt eine hohe Ladungsträgerkonzentration vor und der Transport ist driftdominiert. Bei kleinen Stromdichten und niedrigen Ladungsträgerkonzentrationen stellt jedoch die Diffusion den vorherrschenden Transportmechanismus dar [112]. Für typische organische Halbleiter mit Beweglichkeiten von $\mu = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und einer Dielektrizitätskonstanten von $\epsilon_r = 3$ tritt bei einer Stromdichte von $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ der Übergang zwischen dem diffusions- und dem driftdominierten Bereich auf. Damit eignen sich SKPM-Messungen nur bei einem driftdominierten Betriebsmodus und damit im Bereich hoher Stromdichten. Auch die Präparation der Probenquerschnitte für SKPM-Untersuchungen kann die Ergebnisse der aufgenommenen Potentialverteilung unbeabsichtigt beeinflussen. Um die Querschnittsfläche des Bauteils freizulegen wird ein fokussierter Ionenstrahl (engl.: FIB = focused ion beam) verwendet. Hierbei werden Gallium-Ionen mit einer Beschleunigungsspannung von 30 kV auf die Probenoberfläche geschossen. Die hochenergetischen Ga-Ionen werden hierbei in der

Regel in das zu untersuchende Material eingelagert und führen zu einer unbeabsichtigten p-Dotierung, die das Messergebnis beeinflusst [113].

In dieser Arbeit wurde ein zerstörungsfreier Ansatz zur Bestimmung der in-operando Potentialverteilung gewählt, der sowohl Drift wie auch Diffusion miteinbezieht. Die entsprechende Methodik wird im vorliegenden Kapitel erläutert.

8.1 Experimenteller Ansatz

Die Spannungsverteilung in den einzelnen Schichten der beiden Modell-OLEDs (mit TH-A bzw. mit TH-B in der Emissionsschicht) wurde mit Hilfe von Strom-Spannungsmessungen an Bauteilen mit systematisch variiert Schichtdicke bestimmt. Hierfür wurden erneut die zwei Typen an OLEDs mit dem in Kapitel 5.3 gezeigten Modellaufbau hergestellt: ITO|PEDOT:PSS|NPB|TH-A/-B|ETM|Liq|Al. Die Dicke der ITO- und der PEDOT:PSS-Schicht wurde bei allen Bauteilen konstant bei 90 nm bzw. 70 nm gehalten. Für Liq bzw. Al wurden Dicken von 2,5 nm bzw. 60 nm gewählt. Die Dicken der Loch- und Elektronentransport- sowie der Emissionsschicht wurden variiert. Die Schichtdickenvariation erfolgte mit Hilfe eines speziellen Shutterystems, wobei eine Matrix von 14 mal 14 Bauteilen gleichzeitig auf ein Substrat aufgebracht werden konnte. Dieser Ansatz ermöglicht es, gleiche Herstellungsbedingungen für alle 196 OLEDs eines Variationslaufes zu gewährleisten. Die für die vorliegende Untersuchung benötigten Bauteile wurden in zwei Variationsdurchläufen gefertigt. Bei den ersten 196 Bauteilen wurde die NPB-Schichtdicke zwischen 30 nm und 160 nm in 10 nm Schritten variiert. Hierbei wurde die Hälfte des Substrats mit TH-A und die andere Hälfte mit TH-B bedampft. Die Dicken dieser beiden Schichten wurden ebenfalls in 10 nm Schritte von 10 nm auf 70 nm geändert. Die ETM-Dicke dieser Bauteile betrug 40 nm. Im zweiten Variationslauf wurde eine feste NPB-Dicke von 100 nm gewählt. Bei der Variation der TH-A- bzw. TH-B-Emissionsschichten wurde wie beim ersten Bauteilsatz verfahren. In diesem Fall wurde die Dicke der ETM-Schicht zwischen 10 nm und 140 nm in 10 nm Schritten variiert. Die Bauteile wurden nicht wie in Kapitel 4.1 beschrieben direkt bei Merck, sondern von der Firma Combivap AG (Thalwil, Schweiz) hergestellt. Dieses Unternehmen verfügt über eine kombinatorische Aufdampfanlage mit der die oben beschriebene Schichtdickenvariation unter Wahrung gleicher Herstellungsbedingungen durchgeführt werden

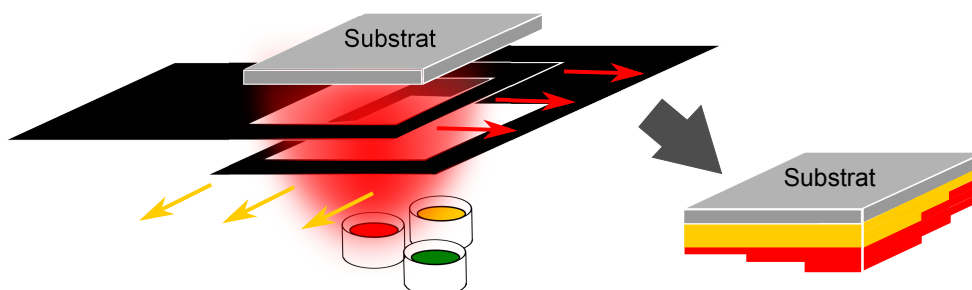


Abbildung 8.1: Verdeutlichung des Funktionsprinzips einer kombinatorischen Aufdampfanlage. Mit Hilfe von zwei gegeneinander verfahrbaren Shuttern ist eine komplexe Schichtdickenvariation möglich.

konnte. Das Funktionsprinzip einer solchen kombinatorischen Aufdampfanlage ist in Abbildung 8.1 verdeutlicht. Die Herstellungsparameter dieser Bauteile sind im Folgenden aufgeführt: Die Bedampfung wurde bei einem Basisdruck von $< 1 \cdot 10^{-7}$ mbar mit einer Bedampfungsrate von 1 Å/s durchgeführt. Die Strom-Spannungsmessung erfolgte bei Raumtemperatur ohne Verkapselung direkt in der Glovebox unter Stickstoffatmosphäre.

8.2 Datenauswertung

Gerade weil die Herstellung der für diese Untersuchung benötigten Bauteile in einem anderen Labor erfolgen musste, wurde an erster Stelle überprüft, ob weiterhin eine Einsatzspannungsverschiebung im Fall der TH-A-Schichtdickenvariation bzw. keine Änderung im Fall der TH-B-Dickenänderung auftritt. Hierzu sind in Abbildung 8.2 Kennlinien von OLEDs mit einer festen NPB-Schichtdicke von 100 nm und eine festen ETM-Dicke von 40 nm gezeigt, bei denen die TH-A- bzw. die TH-B-Schicht von 10 nm auf 70 nm variiert wurde. Es ist zu erkennen, dass sich auch bei diesen Bauteilen die Einsatzspannung merklich mit der TH-A-Schichtdicke erhöht bzw. der Dickeneffekt im Fall der TH-B-Dickenänderung zu vernachlässigen ist. Damit können die vorliegenden Bauteile zur weiteren Studie des dickenabhängigen Effekts verwendet werden. Es ist allerdings anzumerken, dass die Spannungsverschiebung $1,6 \text{ V}/60 \text{ nm}$ beträgt und damit quantitativ geringer als bei den in Abbildung 5.3 gezeigt Modellbauteilen ist, bei denen eine Veränderung von $2,8 \text{ V}/40 \text{ nm}$ beobachtet wurde. Warum nun die Spannungsverschiebung schwächer ausgeprägt ist, bleibt unklar.

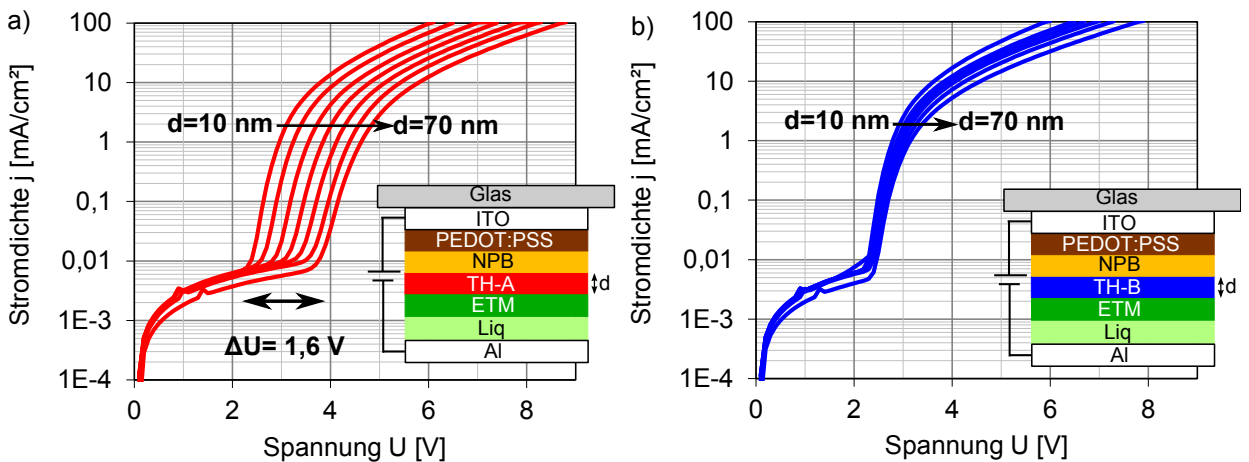


Abbildung 8.2: Strom-Spannung-Kennlinien von OLED-Bauteilen, bei denen die Emissionsschicht rein aus a) TH-A bzw. b) TH-B besteht. Die Emissionsschichtdickenvariation wurde von 10 nm auf 70 nm durchgeführt.

Um nun die Spannungsentwicklung in den jeweiligen Schichten der beiden untersuchten Bauteiltypen zu bestimmen, wurde folgender Ansatz verwendet: Von den insgesamt 392 OLEDs wurde ein bestimmter Bauteilsatz ausgewählt, bei dem die Dicke einer spezifischen Schicht variiert wurde, während die Dicken der übrigen beiden Schichten unverändert blieben. Aus den entsprechenden Strom-Spannung-Kennlinien wurde bei einer bestimmten Stromdichte der über das gesamte Bauteil auftretende Spannungsabfall U ausgelesen. Diese Bauteilspannung wurde in einem nächsten Schritt über der Dicke d

der variierten Schicht aufgetragen. Dieses Verfahren ist schematisch in Abbildung 8.3 dargestellt.

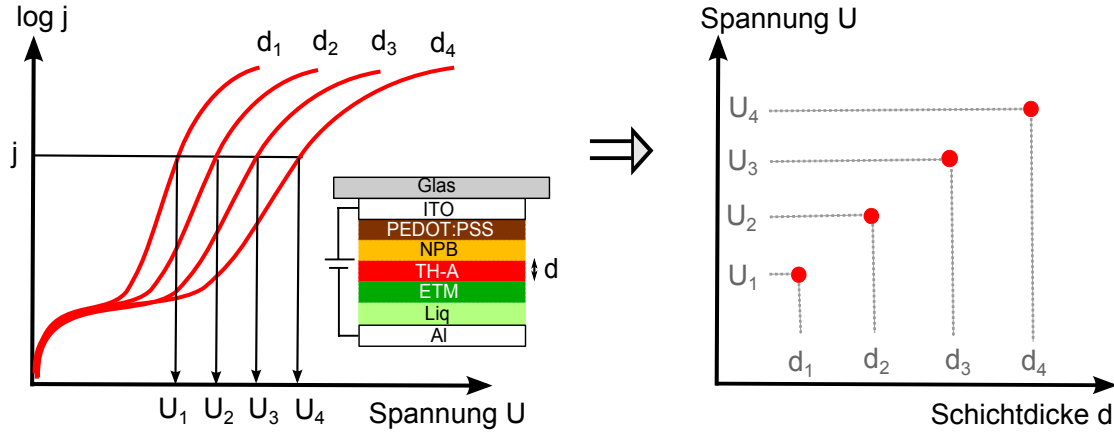


Abbildung 8.3: Schematische Darstellung der Datenauswertung. Die bei einer bestimmten Stromdichte abgelesene Spannung wird über der Dicke der variierten Schicht aufgetragen.

Wie kann eine so entstehende $U(d)$ -Kurve interpretiert werden? Hierzu wird zunächst die Größe $u(x)'$ eingeführt. Hierbei handelt es sich um den differentiellen Spannungsverlauf innerhalb einer betrachteten Schicht. $u(x)$ entspricht demnach dem ortsabhängigen Spannungsverlauf. Der Gesamtspannungsabfall U in dieser Schicht der Dicke d ergibt sich wie folgt:

$$U = \int_0^d u'(x) dx \quad (8.1)$$

Unter der Annahme, dass $u'(x)$ sich nicht mit der betrachteten Schichtdicke ändert, d.h. keine Funktion von d ist, entspricht die $U(d)$ -Kurve der räumlichen Spannungsentwicklung in der variierten Schicht. Da $-u(x)$ den Potentialverlauf beschreibt, zeigt demnach die $-U(d)$ -Kurve auch gleichzeitig den Potentialverlauf in der untersuchten Schicht.

Die systematische Schichtdickenvariation führt dazu, dass es mehrere Datensätze zur Ermittlung der Spannungsverteilung in einer bestimmten Schicht gibt. So existieren beispielsweise 14 $U(d)$ -Datensätze für die Spannungsentwicklung in der TH-A-Schicht in Abhängigkeit der NPB-Schichtdicke, die während der TH-A-Dickenvariation konstant gehalten wurde. In erster Näherung kann bei den für diese Studie hergestellten Bauteilen die Spannungsentwicklung in einer Schicht als unabhängig von der Dicke der übrigen Schichten betrachtet werden. Diese Näherung besitzt auf jeden Fall in den Injektionsschichten NPB und ETM ihre Gültigkeit, da hier die Ladungsträger noch keine Schicht mit variierten Dicke passieren mussten. Natürlich hängen die Absolutwerte der gemessenen Spannung von der gewählten Dicke der konstant gehaltenen Schichten ab, die relativen Spannungsänderungen sind aber gleich. Selbstverständlich ist es möglich, dass gerade in den Emissionsschichten der Potentialverlauf von der Dicke der benachbarten Schichten abhängen kann. Da jedoch der Spannungsabfall in den Injektionsschichten gering ist, kann diese Dickenabhängigkeit vernachlässigt werden. Die sorgfältige Auswertung der einzelnen $U(d)$ -Datensätze bestätigt die Näherung, dass der relative Spannungsverlauf als unabhängig von der Dicke der übrigen Schichten im Bauteil betrachtet werden kann.

Weiterhin konnte beobachtet werden, dass das $U(d)$ -Verhalten in der NPB- ebenso wie in der ETM-Schicht identisch für beide Emissionsschichten ist. Aus diesem Grund genügt im Folgenden eine eingehende Analyse von vier Datensätzen, die die Spannungsentwicklung in NPB, ETM, TH-A und TH-B repräsentieren. Abbildung 8.4 zeigt die Auftragung der Bauteilspannung über der variierten Schichtdicke in den vier charakteristischen Schichten bei verschiedenen Stromdichten. Hierfür wurden die Strom-Spannungs-Kennlinien in einem Bereich von $0,1 \text{ mA/cm}^2$ bis 50 mA/cm^2 analysiert. Zur Untersuchung der Spannungsverlaufs in Abhängigkeit der NPB-Schichtdicke wurden all jene Bauteile mit einer TH-B-Dicke von 30 nm und einer ETM-Dicke von 60 nm untersucht. Bauteile zur Analyse der Situation in der Emissionsschicht enthielten dagegen eine 100 nm dicke NPB- und eine 60 nm dicke ETM-Schicht. Im Fall der ETM-Schichtdickenvariation wurden OLEDs mit einer NPB-Dicke von 100 nm und einer TH-B-Dicke von 50 nm gewählt.

In Abbildung 8.4 a bis d ist zu erkennen, dass erwartungsgemäß die $U(d)$ -Kurven der vier untersuchten Schichten mit zunehmender Stromdichte steiler werden. Im Folgenden soll die Steilheit der $U(d)$ -Kurven und damit der durchschnittliche Potentialabfall in den vier Schichten bei einer spezifischen Stromdichte miteinander verglichen werden. Es wurden hierzu die Daten bei einer Stromdichte von 1 mA/cm^2 betrachtet. Der mittlere Potentialabfall bzw. die Steilheit der Kurven wurde aus dem ersten und dem letzten Punkt der entsprechenden $U(d)$ -Auftragung bestimmt. Die Daten sind in Tabelle 8.1 zusammengefasst. Hierbei zeigt sich, dass der durchschnittliche Potentialabfall in allen Schichten derjenigen OLED ohne Einsatzspannungsverschiebung in etwa gleich ist. In der TH-A-Schicht ist der mittlere Spannungsabfall dagegen um ca. das 6-fache höher als in den benachbarten Injektionsschichten.

Nachdem nun die durchschnittlichen Höhen des Spannungsabfalls an Hand der $U(d)$ -Kurven diskutiert wurden, soll im Folgenden die Entwicklung der Spannung mit der Schichtdicke bei den verschiedenen Stromdichten näher betrachtet werden. Im Fall der NPB- und der TH-A-Schicht scheint ein linearer Zusammenhang zwischen U und d vorzuliegen, wie ihn auch schon andere Gruppen im Fall einer Schichtdickenvariation entdeckt haben [114–116]. Eine Abweichung vom linearen Verhalten kann dagegen bei TH-B und ETM beobachtet werden. Gerade im Bereich hoher Stromdichten im Fall von TH-B bzw. mittlerer Stromdichten im Fall von ETM kann diese Abweichung mit bloßem Auge in Abbildung 8.4 wahrgenommen werden. Aber auch bei niedrigen Stromdichten tritt eine starke Abweichung von der Linearität auf, die allerdings auf Grund der großen Skalierung der Spannungsachse nicht bemerkt werden kann. Aus diesem Grund ist die Spannungsentwicklung in Abhängigkeit der ETM-Schichtdicke bei einer Stromdichte von 1 mA/cm^2

Tabelle 8.1: Durchschnittlicher Spannungsabfall in den vier Schichten bei einer Stromdichte von 1 mA/cm^2 .

	ΔU [V]	Δd [nm]	$\frac{\Delta U}{\Delta d} [\frac{\text{V}}{\text{nm}}]$
NPB	0,49	110	$4,5 \cdot 10^{-3}$
TH-A	1,67	60	$27 \cdot 10^{-3}$
TH-B	0,37	60	$6,2 \cdot 10^{-3}$
ETM	0,47	110	$4,3 \cdot 10^{-3}$

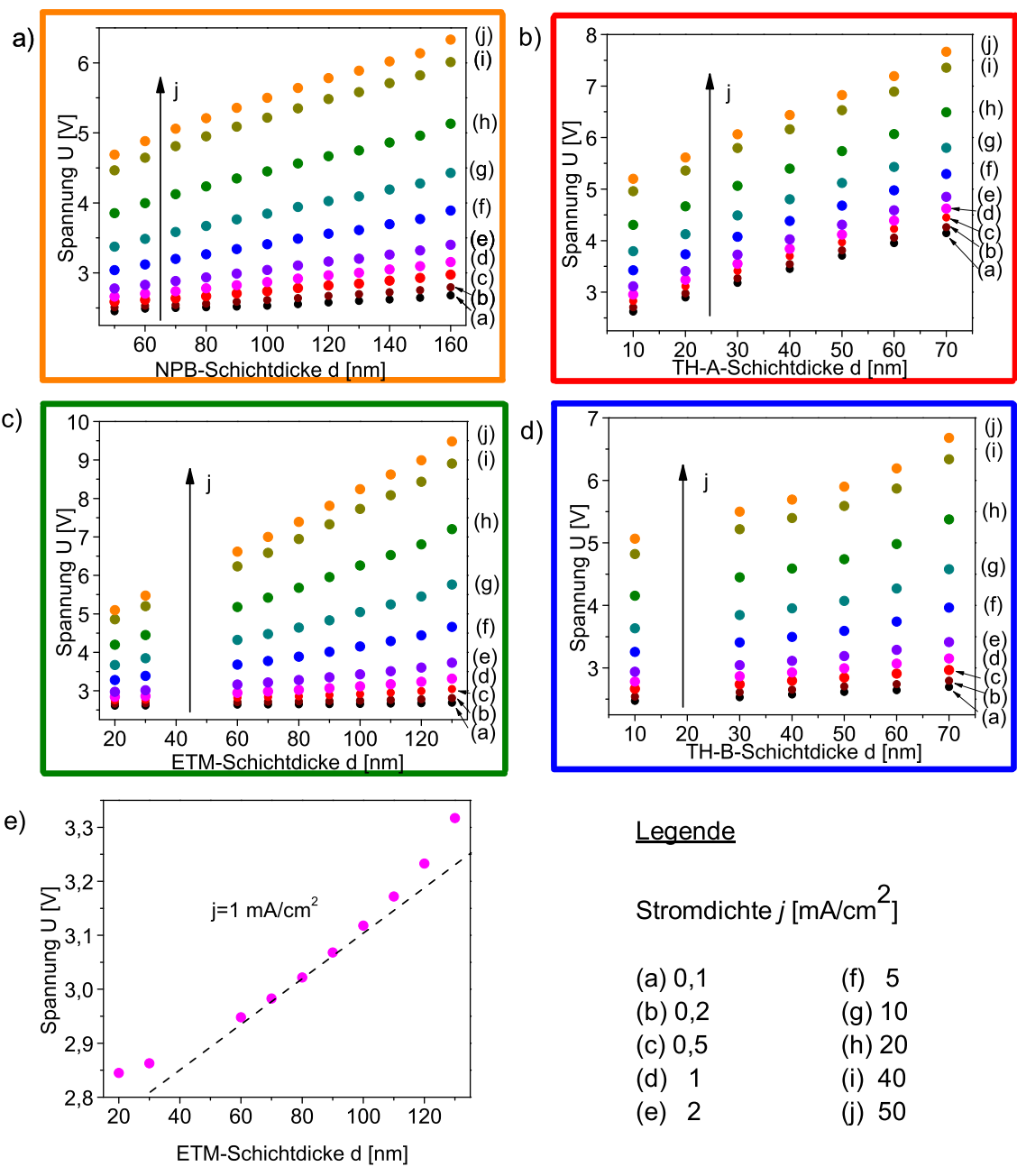


Abbildung 8.4: Experimentell bestimmte $U(d)$ -Kurven für a) NPB b) TH-A c) ETM d) TH-B. e) Verlauf der Gesamtspannung bei Variation der ETM-Schicht bei einer Stromdichte von 1 mA/cm^2 .

seperat in Abbildung 8.4 e dargestellt. Eine zusätzlich eingezeichnete Gerade verdeutlicht den merklich gekrümmten Verlauf der $U(d)$ -Kurve.

Zusammenfassend zeigt die qualitative Datenanalyse, dass jede $U(d)$ -Kurve durch eine gewisse *Steilheit*, abhängig von Stromdichte und Material, und in manchen Fällen zusätzlich durch eine *Krümmung* charakterisiert ist. Ein solches Verhalten lässt sich mathematisch typischerweise mit Hilfe eines Potenzgesetzes beschreiben. Hierbei bestimmt der Vorfaktor, der im Folgenden als α bezeichnet wird, die Steilheit bzw. Steigung der Kurve und der Exponent, der als β definiert wird, deren Krümmung. Eine doppelt-

logarithmische Auftragung der Spannung U über der Schichtdicke d ermöglicht die Trennung und damit die Bestimmung von α und β . Bevor eine solche Auftragung jedoch gemacht werden kann, muss beachtet werden, dass die extrapolierte Spannung eines Mehrschichtbauteils am Punkt $d=0$ in Abbildung 8.4 nicht Null ist. Dieser Achsenabschnitt U_{rest} enthält alle Spannungsanteile, die in den übrigen Schichten abfallen und muss von den experimentell ausgelesenen Spannungswerten $U(d)$ abgezogen werden. Damit lässt sich für den Spannungsverlauf in Abhängigkeit der Schichtdicke schreiben:

$$U(d) - U_{rest} = \alpha \left(\frac{d}{d_0} \right)^\beta \quad (8.2)$$

Hierbei ist d_0 ein Normierungsfaktor in der Einheit der Schichtdicke. Die doppeltlogarithmische Auftragung von $U - U_{rest}$ über der Schichtdicke d führt zu einer Linearisierung der Datenpunkte, sofern das Spannungsverhalten Gleichung 8.2 folgt. Da jedoch der Wert von U_{rest} nicht bekannt ist, wurde folgendes Vorgehen angewendet: Ein Startwert für U_{rest} wurde aus Abbildung 8.4 abgeschätzt. Die abgelesene Spannung U der OLED minus des approximateden Wertes von U_{rest} wurde über der Schichtdicke doppeltlogarithmisch aufgetragen und es wurde eine Regressionsgerade durch die Datenpunkte gelegt. Der Wert von U_{rest} wurde nun so angepasst, dass das Bestimmtheitsmaß der linearen Regression maximal wird. Als Beispiel ist die entsprechende doppeltlogarithmische Auftragung des Spannungsverlaufs bei einer Stromdichte von 1 mA/cm^2 in Abbildung 8.5 dargestellt.

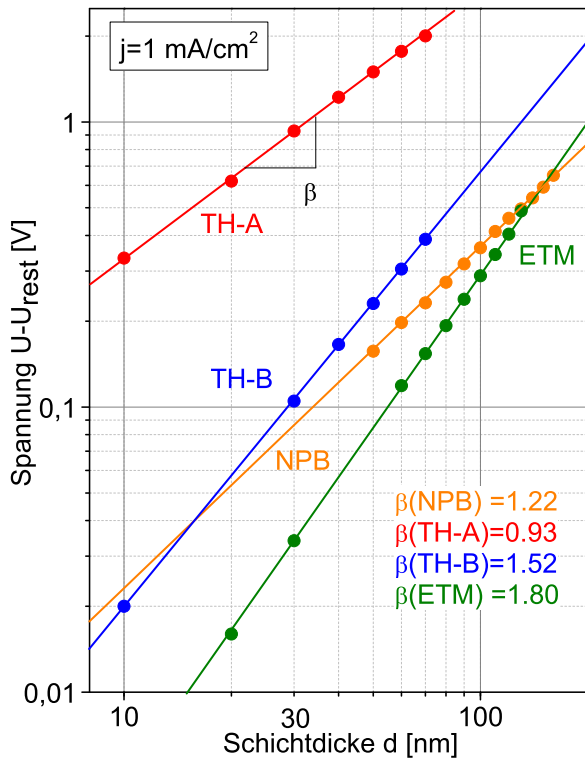


Abbildung 8.5: Doppeltlogarithmische Auftragung der Bauteilspannung U minus U_{rest} über der Schichtdicke bei $j=1 \text{ mA/cm}^2$ (Punkte). Zur Bestimmung von α und β sind Regressionsgeraden eingezeichnet (Linien).

Abbildung 8.5 zeigt, dass der Spannungsverlauf in Abhängigkeit der Schichtdicke sehr gut durch das in Gleichung 8.2 postulierte Potenzgesetz beschrieben werden kann, da ein deutliches lineares Verhalten in der doppeltlogarithmischen Auftragung zu beobachten ist. Die Steigung der Regressionsgeraden entspricht β . Schon die qualitative Beurteilung des $U(d)$ -Verhaltens in der NPB- und der TH-A-Schicht (bei linearer Achsenskalierung)

zeigt einen linearen Zusammenhang. Diese Beobachtungen manifestieren sich in der Tatsache, dass für $j = 1 \text{ mA/cm}^2$ im Falle der beiden Schichten ein Wert von rund eins für β bestimmt wurde, was ein perfekt lineares Verhalten beschreibt. Dagegen zeigt sich der typisch linksgekrümmte Spannungsverlauf in ETM in einem hohen β Wert von 1,8. Die entsprechenden α -Werte wurden aus dem y-Achsenabschnitt der Regressionsgeraden bestimmt. Im folgenden wird α als Steigungskoeffizient und β als Krümmungsexponent bezeichnet.

In Abbildung 8.6 sind die bestimmten α - bzw. β -Werte der vier Schichten für alle untersuchten Stromdichten dargestellt. Hierbei stellen die Punkte die experimentelle ermittelten Werte dar. Auf die Bedeutung der durchgezogenen Linien wird in Kapitle 8.4 eingegangen.

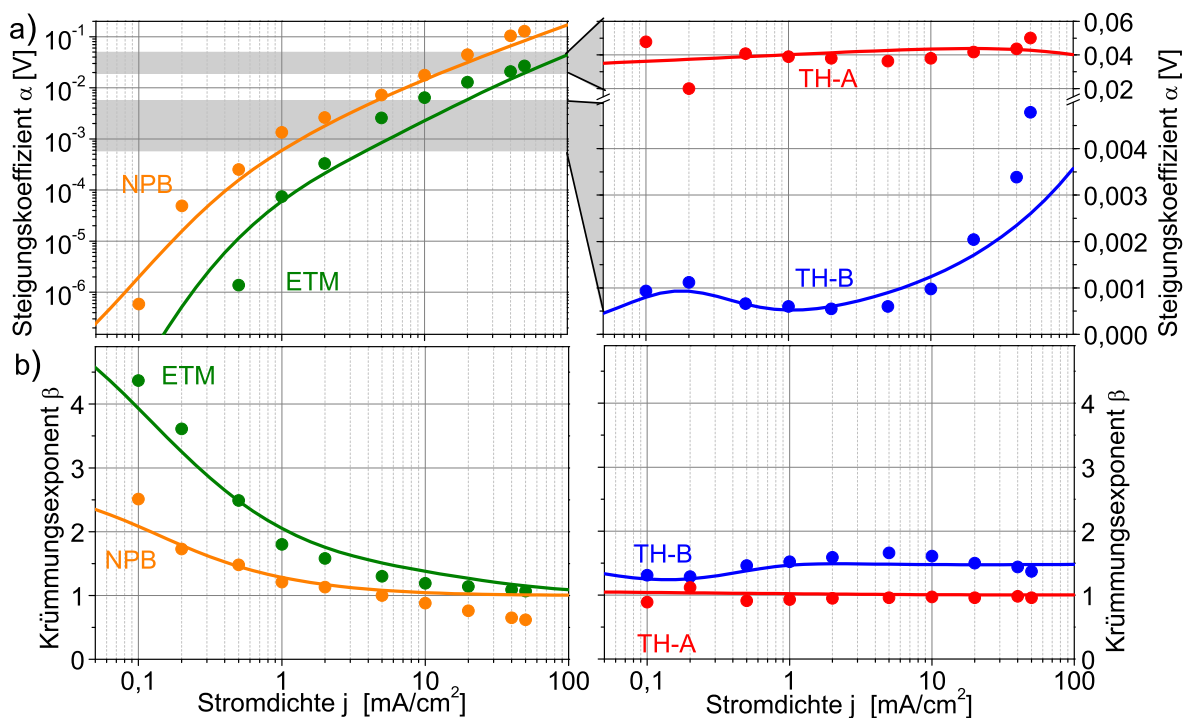


Abbildung 8.6: Stromdichteabhängiger Verlauf a) des Steigungskoeffizienten α und b) des Krümmungsexponenten β für die vier funktionalen Schichten (Punkte). Die durchgezogenen Linien zeigen jeweils die Anpassung der experimentellen Werte.

Bei Betrachtung der Stromdichteabhängigkeit des Steigungskoeffizienten α fällt auf, dass sich das Verhalten in den Injektionsschichten stark vom Verlauf in den Emissionsschichten unterscheidet. Im Fall der Injektionsschichten nimmt α im Bereich kleiner Stromdichten sehr kleine Werte an und steigt danach rapide mit der Stromdichte an. Hierbei überstreichen die α -Werte mehrere Größenordnungen, weshalb eine logarithmische Achsenskalierung zu besserer Darstellung gewählt wurde. Dagegen ändert sich α im Fall von TH-A bzw. TH-B in einem deutlich geringen Bereich, der der grau markierten Fläche in Abbildung 8.6 a (links) entspricht. Um stromdichteabhängige Veränderungen von α besser erkennen zu können, wurde eine lineare Skalierung der α -Achse gewählt. Im Falle von TH-B steigt α mit zunehmender Stromdichte an, fällt wieder etwas ab und steigt dann im

Bereich hoher Stromdichte nochmals drastisch an. Dagegen sind die α -Werte der TH-A Schicht mehr als eine Größenordnung größer als im Fall von TH-B und ändern sich nicht mit der Stromdichte.

Auch bei Analyse des Verhaltens von β in Abhängigkeit der Stromdichte zeigt sich, dass NPB und ETM erneut einen sehr ähnlichen Verlauf aufweisen (siehe hierzu Abb. 8.6 b). Für ETM sogar noch mehr als für NPB weicht β bei niedrigen Stromdichten stark von 1 ab und wird mit zunehmendem j kleiner bis schließlich ein Wert von 1 erreicht wird. Im Fall der TH-A-Schicht wird für den gesamten Stromdichtebereich ein β von 1 bestimmt. Dagegen liegt α im Fall von TH-B im Bereich von 1,5.

Nach der reinen Beschreibung der $\alpha(j)$ - und der $\beta(j)$ - Verläufe stellt sich automatisch die Frage nach der Interpretation bzw. der Aussagekraft dieser Werte. Um hierzu Antworten zu finden, werden in Abschnitt 8.3 theoretische Überlegungen angestellt.

8.3 Theoretische Beschreibung

8.3.1 Allgemeines

Im vorangegangenen Abschnitt hat sich gezeigt, dass das empirische Potenzgesetz in Gleichung 8.2 genügt, um das $U(d)$ -Verhalten pro Schicht in den beiden untersuchten OLED-Typen hinreichend genau zu beschreiben. Hierbei hängen der Koeffizient α und der Exponent β des Potenzgesetzes von der Stromdichte ab. Um nun ein Verständnis für die Stromdichteabhängigkeit dieser beiden Parameter zu erlangen, werden die $\alpha(j)$ - und die $\beta(j)$ -Beziehungen für verschiedene Betriebsmodi der OLED theoretisch berechnet. Ein Vergleich mit den experimentell bestimmten Werten ermöglicht eine Aussage über Kontakteigenschaften oder wichtige Materialparameter wie z.B. die Beweglichkeit.

Zu Beginn dieses Abschnitts sollen zwei sehr bekannte Fälle von Ladungstransport näher betrachtet werden: das ohmsche sowie das raumladungsbegrenzte Verhalten. Beim ohmschen Ladungstransport ist die Stromdichte proportional zur angelegten Spannung, wobei die Leitfähigkeit σ der Proportionalitätsfaktor ist. Dieser Zusammenhang ist in Gleichung 8.3 dargestellt. Ein solches Transportverhalten wird durch die intrinsisch vorhandenen, thermisch aktivierten Ladungsträger getragen und ist bei Betrachtung einer Strom-Spannungs-Kennlinie im Bereich sehr kleiner Stromdichten zu beobachten [117].

$$j = \sigma \frac{U}{d} \quad \rightarrow \quad U(d) = \frac{j}{\sigma} d \quad (8.3)$$

Die Auflösung des ohmschen Gesetzes nach der Spannung als Funktion der Schichtdicke zeigt, dass α linear von der Stromdichte abhängt und β unabhängig von der Stromdichte 1 beträgt.

Im Fall raumladungsbegrenzter Ströme gilt das in Gleichung 3.3 gegebene Mott-Gurney-Gesetz, das an dieser Stelle in Gleichung 8.4 nochmals wiederholt wird. Hierbei bezeichnet μ die Ladungsträgerbeweglichkeit, ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante des Vakuums und

ε_r die Dielektrizitätskonstante des organischen Halbleiters. Nach entsprechender Umstellung der Gleichung ist zu erkennen, dass α eine wurzelförmige Stromdichteabhängigkeit aufweist und β für alle j einen Wert von 1,5 annimmt.

$$j = \frac{9}{8} \varepsilon_r \varepsilon_0 \mu \frac{U^2}{d^3} \quad \rightarrow \quad U(d) = \sqrt{\frac{8j}{9\varepsilon_r \varepsilon_0 \mu}} d^{\frac{3}{2}} \quad (8.4)$$

Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass die beiden beschriebenen Gesetze nur zwei spezielle Grenzfälle des Ladungstransports beschreiben. Weiterhin ist zu bedenken, dass in beiden Fällen nur Drift als Antriebsmotor der Ladungsträgerbewegung, nicht jedoch Diffusion mitberücksichtigt wird. Diese Näherung besitzt im Fall kleiner Beweglichkeiten bzw. hoher Stromdichten ihre Gültigkeit, da hierbei der Anteil des Diffusionsstroms am Gesamtstrom vernachlässigt werden kann. Somit stellt sich automatisch die Frage, welche stromdichteabhängigen Beziehungen sich für α und β ergeben, wenn Diffusion einen Einfluss spielt und mitberücksichtigt werden muss. Aus diesem Grund wird im Folgenden $\alpha(j)$ und $\beta(j)$ unter Einbeziehung der Diffusion für eine Vielzahl von Betriebsmodi berechnet.

Zur rechnerischen Ermittlung von $\alpha(j)$ und $\beta(j)$ wurde ein analoges Vorgehen wie im experimentellen Fall gewählt: Betrachtet wird eine organische Schicht, durch die eine Ladungsträgersorte getrieben wird. Im ersten Schritt wird der Spannungsabfall in der Schicht in Abhängigkeit ihrer Dicke, d.h. $U(d)$, bestimmt. Im Schichtdickenbereich, der auch den experimentell gewählten Dicken entspricht, wird eine Regressionsgerade durch die doppelt logarithmisch aufgetragenen Spannungswerte gelegt. Aus der Steigung und dem Achsenabschnitt der Regressionsgeraden wird α und β bestimmt. Das in diesem Absatz knapp zusammengefasste Vorgehen wird in den nachfolgenden Abschnitten Schritt für Schritt behandelt.

8.3.2 Herleitung der Gleichungen

Zur Berechnung der Spannung muss die Drift-Diffusionsgleichung gelöst werden: Die durch die Schicht fließende Gesamtstromdichte j setzt sich aus einem Driftanteil j_{Drift} und einem Diffusionsanteil j_{Diff} zusammen und wird vom negativen Gradient des elektrochemischen Potentials κ getrieben (Gleichung 8.5). Das elektrochemische Potential stellt hierbei eine lineare Superposition des elektrischen Potentials φ , das die Ladungsträgerdrift verursacht, und des chemischen Potentials η , das Diffusion hervorruft, dar. Der Proportionalitätsfaktor in Gleichung 8.5 ist die Leitfähigkeit, die wiederum dem Produkt aus Elementarladung e , der Beweglichkeit μ und der Ladungsträgerdichte n entspricht. Somit ergibt sich Gleichung 8.6.

$$j = -\sigma \kappa' \quad (8.5)$$

$$j = en\mu(-\varphi' - \eta') \quad (8.6)$$

Das elektrische Potential bzw. das chemische Potential werden durch die Gleichungen 8.7 und 8.8 beschrieben. Hierbei sind φ_0 bzw. η_0 Referenzpotentiale, F das elektrische Feld und n die Ladungsträgerdichte.

$$\varphi(x) = \varphi_0 - \int_0^x F(\tilde{x}) d\tilde{x} \quad (8.7)$$

$$\eta(x) = \eta_0 - \frac{k_B \cdot T}{e} \ln\left(\frac{n(x)}{n_0}\right) \quad (8.8)$$

Damit ist der Gradient des elektrischen Potentials das elektrische Feld ($-\varphi' = F$). In Analogie hierzu ergibt sich für das Feld (bzw. den Gradienten) des chemischen Potentials $-\eta' = \frac{k_B T}{e} \frac{n'}{n}$. Somit lässt sich Gleichung 8.6 wie folgt schreiben:

$$j = en\mu\left(F + \frac{k_B T}{e} \frac{n'}{n}\right) \quad (8.9)$$

$$n = \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{e} F' \quad (8.10)$$

$$j = \varepsilon \varepsilon_0 \mu F' \left(F + \frac{k_B T}{e} \frac{F''}{F'}\right) \quad (8.11)$$

Die in Ausdruck 8.10 dargestellte Poissongleichung korreliert die Ladungsträgerdichte mit dem elektrischen Feld. Unter Berücksichtigung dieser Beziehung ergibt sich aus Gleichung 8.9 eine Differenzialgleichung zweiter Ordnung, deren Lösung die Basis für das in diesem Abschnitt präsentierte Modell darstellt. Die Differentialgleichung setzt das elektrische Feld in Zusammenhang mit der Stromdichte, der Beweglichkeit und der Dielektrizitätskonstanten der organischen Schicht. Es ist an dieser Stelle darauf hinzuweisen, dass das aufgestellte Modell bewusst so einfach wie möglich gewählt wurde, um die experimentell bestimmten $\alpha(j)$ - und $\beta(j)$ -Verläufe noch erklären zu können. So wird z.B. eine Feldabhängigkeit der Beweglichkeit [118, 119] oder die energetische Unordnung der Zustände [120] nicht betrachtet.

8.3.3 Lösen der Drift-Diffusions-Gleichung

Um nun die gewünschte $U(d)$ -Beziehung bestimmen zu können, muss eine Lösung für das elektrische Feld in Gleichung 8.11 gefunden werden. Für den Gleichgewichtsfall, d.h. bei $j=0$, existiert eine analytische Lösung der Differenzialgleichung [121]. Im stationären Zustand bei Stromdichten $j \neq 0$ kann nur eine numerische Lösung gefunden werden. Im nächsten Schritt müssen zwei Randbedingungen am injizierenden Kontakt bei $x=0$ gesetzt werden. Die erste Randbedingung definiert die Ladungsträgerkonzentration n_0 am injizierenden Kontakt. Gemäß Gleichung 8.12 wird dieser Wert von der effektiven Zustandsdichte im organischen Halbleiter N und von der Injektionsbarriere Φ_B beeinflusst. Hierbei entspricht die Injektionsbarriere der energetischen Differenz zwischen dem Transportniveau der betrachteten Halbleiterschicht und dem Transportniveau der davor befindlichen (Kontakt-)Schicht. Die effektive Zustandsdichte wird im Folgenden

mit einem Wert von 10^{21} 1/cm^3 angenommen, der typischen Moleküldichte in organischen Halbleitern [23, 122].

$$n(0) = n_0 = N \cdot \exp \left[-\frac{\Phi_B}{k_B T} \right] \quad (8.12)$$

Bei Definition der zweiten Randbedingungen wird eine Fallunterscheidung vorgenommen. Hierbei kann am Kontakt zwischen einem drift- bzw. dem diffusionslimitierten Fall unterschieden werden:

Im Fall der *Diffusionslimitierung* wird der Ladungsträgerstrom am Kontakt ausschließlich durch Drift getragen. Da Diffusion am Kontakt vollständig unterbunden ist, existiert dort kein Gradient des chemischen Potentials. Dies führt zur Bedingung $F''(0)=0$. Damit lässt sich gemäß Gleichung 8.11 das elektrische Feld am Kontakt mit $F(0)=F_0=\frac{j}{en_0\mu}$ ausdrücken.

Der der Diffusionslimitierung entgegengesetzte Fall ist die *Driftlimitierung*. Hierbei werden die Ladungsträger am Kontakt nur durch Diffusion getrieben. Der Wegfall von Drift am Kontakt bedeutet, dass das elektrische Feld dort verschwindet. Damit lässt sich die 2. Randbedingung als $F(0)=F_0=0$ schreiben.

Die vorgenommene Klassifizierung in reine Diffusions- bzw. reine Driftlimitierung mag eine Vereinfachung der realen Betriebssituation von einzelnen Schichten darstellen. Oftmals liegt die physikalische Wahrheit zwischen diesen beiden Extremfällen. Im Folgenden werden die Meßergebnisse jedoch unter diesen zwei harten Randbedingungen diskutiert.

Unter Berücksichtigung der definierten Randbedingungen ist es möglich, eine numerische Lösung für das elektrische Feld in Gleichung 8.11 zu bestimmen. Mit Hilfe von F kann dann die über die Schicht abfallende Spannung berechnet werden: Üblicherweise wird hierzu bei Drift-Diffusions-Betrachtungen über das elektrische Feld integriert [123, 124].

$$U(d) = \int_0^d F(x) dx \quad (8.13)$$

Bei dieser Betrachtung wird nur der Driftanteil des Stroms mitberücksichtigt. Zusätzlich muss aber noch der Diffusionsanteil des Stroms bei Bestimmung der Spannung einbezogen werden. Zur bisher betrachteten Differenz der elektrischen Potentiale (Drift) muss dementsprechend noch ein Anteil, der sich aus der Differenz der chemischen Potentiale zwischen den Kontakten der Schicht ergibt (Diffusion), addiert werden. Unter gleichzeitiger Berücksichtigung von Drift und Diffusion entspricht die über der organischen Schicht abfallende Spannung somit der Differenz der elektrochemischen Potentiale $-\kappa$ zwischen $x=0$ und $x=d$. Wie Gleichung 8.14 zu entnehmen, lässt sich $U(d)$ durch Integration von $-\kappa'$ über die Schicht ermitteln. Der hierbei verwendete Ausdruck für κ' ergibt sich aus dem Vergleich der Ausdrücke 8.5, 8.6 und 8.11.

$$\begin{aligned}
U(d) &= - \int_0^d \kappa'(x) dx \\
&= \int_0^d F(x) + \frac{k_B T}{e} \frac{F''(x)}{F'(x)} dx \\
&= \int_0^d F(x) dx + \frac{k_B T}{e} \ln \left[\frac{F'(d)}{F'(0)} \right]
\end{aligned} \tag{8.14}$$

8.3.4 Linearisierung der $U(d)$ -Kurven

Der in Gleichung 8.14 rechnerisch ermittelte Ausdruck für das Verhalten der Spannung in Abhängigkeit der Schichtdicke scheint weit komplexer als das in Abschnitt 8.2 empirisch bestimmte Potenzgesetz zu sein. Um die Gültigkeit des Potenzgesetzes zu prüfen, ist in Abbildung 8.7 die gemäß Gleichung 8.14 berechnete Spannung doppeltlogarithmisch über der Schichtdicke aufgetragen. Abbildung 8.7 a zeigt den diffusionslimitierten und Abbildung 8.7 b den driftlimitierten Fall. Hierbei ist das Spannungsverhalten für eine konstante Beweglichkeit von $\mu = 1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, eine Ladungsträgerdichte von $n_0 = 5 \cdot 10^{15} \text{ 1/cm}^3$ und drei verschiedenen Stromdichten bestimmt worden. Die niedrigste Stromdichte beträgt $0,1 \text{ mA/cm}^2$ und entspricht auch der im Experiment kleinsten untersuchten Stromdichte. Analog ist der höchste Wert der drei Stromdichten so gewählt, dass er mit der größten experimentell ausgewerteten Stromdichte übereinstimmt. Zwischen diesen beiden Extremfällen ist das $U(d)$ -Verhalten für eine mittlere Stromdichte von 2 mA/cm^2 untersucht worden. Die Berechnungen wurden in einem Schichtdickenbereich von $d = 20 \text{ nm}$ bis $d = 500 \text{ nm}$ durchgeführt.

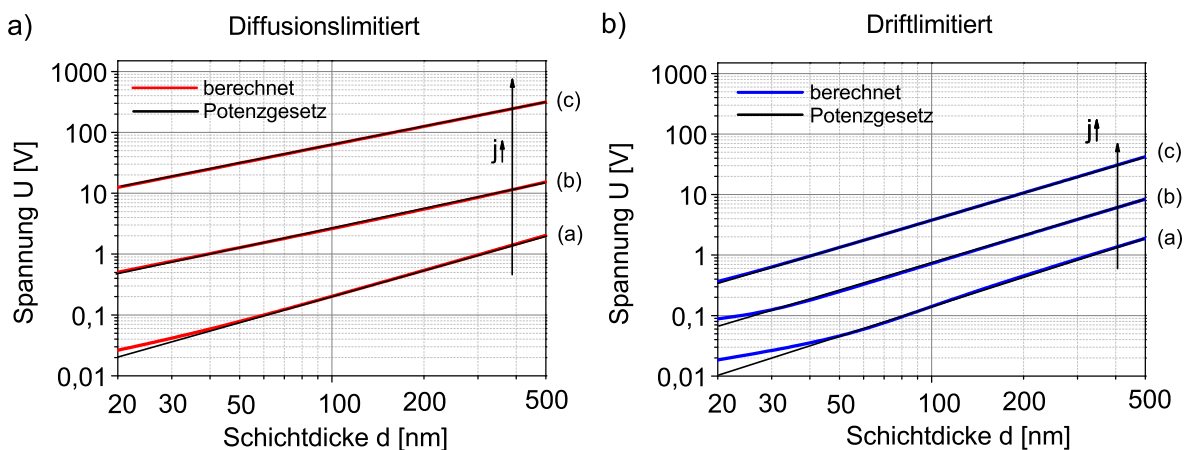


Abbildung 8.7: Berechnete $U(d)$ -Kurven in doppelt-logarithmischer Auftragung für a) den Fall der Diffusionslimitierung und b) der Driftlimitierung am Kontakt. Die $U(d)$ -Kurven wurden für Stromdichten von (a) $0,1 \text{ mA/cm}^2$, (b) 2 mA/cm^2 und (c) 50 mA/cm^2 bestimmt.

Die berechneten $U(d)$ -Kurven sind in Abbildung 8.7 in rot (diffusionslimitierter Fall) bzw. blau (driftlimitierter Fall) dargestellt. Dazu ist jeweils der entsprechende Kurven-

verlauf des empirisch bestimmten Potenzgesetzes (Gleichung 8.2) in schwarz eingezeichnet. Bei Betrachtung der rechnerisch ermittelten $U(d)$ -Kurven zeigt sich, dass oberhalb einer gewissen Schichtdicke ein perfektes lineares Verhalten in der doppeltlogarithmischen Auftragung vorliegt. Damit hat das empirisch bestimmte Potenzgesetz oberhalb einer kritischen Schichtdicke offensichtlich seine Gültigkeit. Gerade bei der niedrigsten betrachteten Stromdichte zeigt sich jedoch im Bereich kleiner Schichtdicken, d.h. unterhalb der sogenannten kritischen Schichtdicke, eine Abweichung der $U(d)$ -Kurven vom Potenzgesetz. Diese Abweichung ist im driftlimitierten Fall stärker als im diffusionslimitierten Fall zu erkennen. Weiterhin wird deutlich, dass die kritische Schichtdicke, ab der das empirische Potenzgesetz seine Gültigkeit besitzt, mit zunehmender Stromdichte sinkt. So ist beispielsweise im diffusionslimitierten Fall (Abbildung 8.7 a) schon bei einer Stromdichte von 2 mA/cm^2 keinerlei Unterschied zwischen dem eingezeichneten Potenzgesetz und den berechneten $U(d)$ -Kurven zu erkennen. Des Weiteren hängt die kritische Schichtdicke von der Beweglichkeit μ und der Ladungsträgerkonzentration am Kontakt n_0 ab.

Die Tatsache, dass bei sehr kleinen Stromdichten eine Abweichung vom empirischen Potenzgesetz im Bereich kleiner Schichtdicken auftritt, konnte auch bei Auswertung der experimentellen $U(d)$ -Kurven beobachtet werden. Um die lineare Regression in der doppeltlogarithmischen Auftragung bei den niedrigsten Stromdichten durchführen zu können, durften zum Teil die Spannungswerte der Bauteile mit den kleinsten Schichtdicken (10 nm, 20 nm, einmal auch 30 nm) nicht berücksichtigt werden.

Aufgrund der bei geringen Stromdichten beobachteten Abweichung der berechneten $U(d)$ -Kurven vom Potenzgesetz im Bereich kleiner Schichtdicken wurde die Linearisierung der berechneten $U(d)$ -Kurven (bei doppeltlogarithmischer Auftragung) in einem Dickenbereich zwischen 70-100 nm durchgeführt. In diesem Dickenbereich ist unter Berücksichtigung realistischer Werte für die Beweglichkeit und die Ladungsträgerkonzentration am Kontakt im experimentell untersuchten Stromdichtebereich das postulierte Potenzverhalten von $U(d)$ erfüllt. Die Steigung der Regressionsgeraden entspricht $\beta(j)$ und aus dem Achsenabschnitt wurde $\alpha(j)$ bestimmt. Da die experimentellen Dicken zwischen insgesamt 10 nm und 160 nm liegen, ist der gewählte Dickenbereich (70-100 nm) in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Schichtdicken. Die genannten Punkte ermöglichen einen quantitativen Vergleich der rechnerisch ermittelten Werte des Steigungskoeffizienten und des Krümmungsexponenten mit den entsprechenden experimentellen Daten.

8.3.5 Diskussion der $\alpha(j)$ - und der $\beta(j)$ -Verläufe

Im vorangegangenen Abschnitt wurde erläutert wie die lineare Regression der doppeltlogarithmisch aufgetragenen, berechneten $U(d)$ -Werte durchgeführt und hieraus der Steigungskoeffizient und der Krümmungsexponent für die untersuchte Stromdichte berechnet wurden. Somit ist es möglich, einen stromdichteabhängigen Verlauf des berechneten Steigungskoeffizienten und des berechneten Krümmungsexponenten zu ermitteln. Um die Diskussion dieser Stromdichteabhängigkeit zu vereinfachen, wird die reduzierte Stromdichte J eingeführt. Sie entspricht der auf die Dielektrizitätskonstante ϵ_r und

auf die Beweglichkeit μ normierten Stromdichte. Mit dieser Hilfsgröße lässt sich die in Ausdruck 8.11 dargestellte Drift-Diffusionsgleichung wie folgt schreiben:

$$F'' = \frac{e}{k_B T} (J - F'F) \quad J = \frac{j}{\epsilon_0 \epsilon_r \mu} \quad (8.15)$$

Mit Hilfe dieser Notation lassen sich nun $\alpha(J)$ - und $\beta(J)$ -Verläufe diskutieren, die nur noch von den Kontakteigenschaften, nicht jedoch mehr von den Eigenschaften der Schicht abhängen. Somit sind in Abbildung 8.8 die rechnerisch bestimmten α - und β -Werte in Abhängigkeit der reduzierten Stromdichte gezeigt. Hierbei stellt die Ladungsträgerkonzentration am Kontakt n_0 den zu variierenden Parameter dar. Für Abbildung 8.8 a wurde die diffusionslimitierte Randbedingung und für Abbildung 8.8 b die driftlimitierte Randbedingung zur Berechnung verwendet.

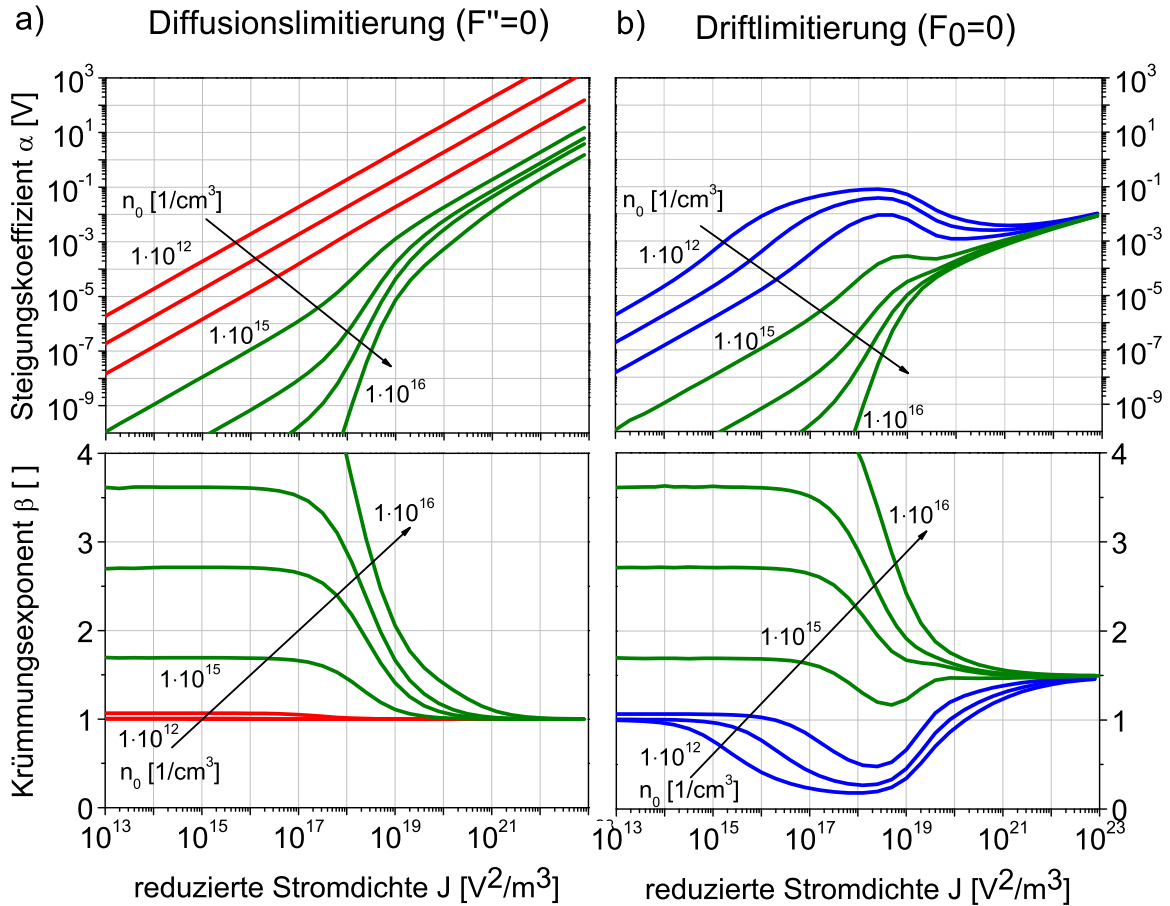


Abbildung 8.8: Numerisch berechnete Werte für den Steigungskoeffizienten α und den Krümmungsexponenten β in Abhängigkeit der reduzierten Stromdichte J . Die linke Spalte zeigt die entsprechenden Werte für die diffusionslimitierte Randbedingung und die rechte Spalte für die driftlimitierte Randbedingung. Die Ladungsträgerkonzentration am Kontakt n_0 wurde variiert. Die gewählten Werte für n_0 sind in cm^{-3} angegeben und lauten: $1 \cdot 10^{12}$, $1 \cdot 10^{13}$, $1 \cdot 10^{14}$, $1 \cdot 10^{15}$, $2,5 \cdot 10^{15}$, $4 \cdot 10^{15}$, $1 \cdot 10^{16}$

Bei erster Betrachtung von Abbildung 8.8 fällt auf, dass sowohl α als auch β eine ausgeprägte Stromdichteabhängigkeit aufweisen. Die generellen Verläufe sowie die Höhe der entsprechenden Werte sind zudem stark von der Injektionsbarriere bzw. n_0 geprägt.

Zunächst soll der Verlauf des Steigungskoeffizienten diskutiert werden. α gibt die Stärke des schichtdickenabhängigen Spannungsabfalls an, d.h. ein kleiner Wert von α entspricht einem geringen und ein hoher Wert von α einem ausgeprägten Spannungsabfall in der Schicht. Für hohe Ladungsträgerkonzentrationen am Kontakt und niedrige reduzierte Stromdichten lässt sich keine Unterscheidung zwischen dem drift- und dem diffusionslimitierten Fall vornehmen. Die entsprechenden $\alpha(J)$ -Verläufe sind grün dargestellt. In diesem Parameterbereich erreicht α nur sehr kleine Werte. Mit zunehmender reduzierter Stromdichte steigt α an und es ist möglich, zwischen dem diffusions- und dem driftlimitierten Fall anhand der Steigung der $\alpha(J)$ -Kurven in doppeltlogarithmischer Auftragung zu unterscheiden. Bei der Driftlimitierung beträgt diese Steigung $\frac{1}{2}$, wie es für den raumladungsbegrenzten (SCLC) Fall typisch ist. Dieser mathematische Zusammenhang wird bei Betrachtung des Child'schen Gesetzes (Gleichung 8.4) deutlich, da $\alpha \propto \sqrt{j}$ ist. Analog zum ohmschen Verhalten beträgt die Steigung dagegen im diffusionslimitierten Fall 1 (vgl. Gleichung 8.3). Für große Injektionsbarrieren sind die $\alpha(J)$ -Verläufe rot bzw. blau dargestellt. Es fällt auf, dass zwar bei kleinen reduzierten Stromdichten für beide Randbedingungen gleiche α -Werte bestimmt werden, jedoch tritt mit zunehmendem J ein genereller Unterschied im Verlauf der Kurven auf. Im Fall der Diffusionslimitierung steigt α mit der reduzierten Stromdichte weiter nach einem Potenzgesetz an (linearer Verlauf in der doppeltlogarithmischen Auftragung). Dagegen überschreitet α bei der driftlimitierten Randbedingung ein Maximum, fällt wieder ab und steigt dann aber deutlich geringer als im diffusionslimitierten Fall mit der Stromdichte weiter an. Demnach tritt bei sehr hohen reduzierten Stromdichten im Fall der Diffusionslimitierung stets ein größerer Potentialabfall in einer Schicht als im Vergleich zur Driftlimitierung auf.

Im nächsten Schritt werden die stromdichteabhängigen Verläufe von β diskutiert. β gibt die Krümmung der $U(d)$ -Kurven an und macht damit nähere Angaben zur räumlichen Verteilung des Spannungsabfalls in der Schicht. Ist $\beta=1$ fällt die Spannung linear in der Schicht ab. Bei $\beta>1$ tritt eine Linkskrümmung der $U(d)$ -Kurve auf, d.h. im Volumen der Schicht fällt ein größerer Teil der Spannung als am Kontakt ab. Eine Erhöhung der Schichtdicke führt zu einer überproportionalen Spannungszunahme. Nimmt dagegen β Werte kleiner 1 an, so tritt der Hauptspannungsabfall direkt am Kontakt auf. In diesem Fall wirkt sich die Vergrößerung der Schichtdicke nur schwach auf die gesamte in der Schicht abfallende Spannung aus. Bei Betrachtung von Abbildung 8.8 b fällt auf, dass im Fall hoher n_0 -Werte eine Unterscheidung zwischen Drift- und Diffusionslimitierung für niedrige reduzierte Stromdichten nicht möglich ist. Die entsprechenden $\beta(J)$ -Verläufe sind grün dargestellt. In beiden Fällen weist β einen konstanten Wert im Bereich kleiner reduzierter Stromdichten auf und fällt dann mit zunehmender Stromdichte kontinuierlich ab. Je höher die Ladungsträgerkonzentration am Kontakt ist, umso größere Werte nimmt β an. Diese berechneten β -Werte unterscheiden sich stark von 1, was einer deutlichen Linkskrümmung des Spannungsverlaufs in der Schicht entspricht. Somit führen hohe Ladungsträgerkonzentrationen am Kontakt zu einer Abschirmung bzw. Reduktion des Spannungsabfalls im Kontaktbereich. Wird die reduzierte Stromdichte weiter erhöht, so laufen alle $\beta(J)$ -Kurven auf einen gemeinsamen Wert zusammen: 1 im diffusionslimitierten Fall und 1,5 im driftlimitierten Fall. Dies entspricht gemäß Gleichung 8.3 dem ohmschen bzw. gemäß Gleichung 8.4 dem raumladungsbegrenzten Verhalten. Ist die Ladungsträgerkonzentration am Kontakt gering, so wird mit diffusionslimitierten Randbedingungen auch für kleine reduzierte Stromdichten stets ein Wert von $\beta=1$ bestimmt. Falls die organi-

sche Schicht im diffusionslimitierten Modus arbeitet, führen somit hohe Injektionsbarrieren stets zu einer linearen Entwicklung der Spannung in der Schicht. Anders sieht es im Fall der Driftlimitierung aus. Hier werden bei hohen Ladungsträgerkonzentrationen am Kontakt im Bereich mittlerer reduzierter Stromdichten ($10^{15} \text{ V}^2/\text{m}^3 < J < 10^{18} \text{ V}^2/\text{m}^3$) β -Werte kleiner 1 berechnet. Demnach fällt für diese Parameterkonstellation ein Großteil der Spannung direkt am Kontakt ab.

Die diskutierten Verläufe von $\alpha(J)$ und $\beta(J)$ in Abhängigkeit der Randbedingungen sind in Abbildung 8.9 schematisch zusammengefasst. Bei hohen Stromdichten kann sowohl bei Bestimmung des Steigungskoeffizienten als auch des Krümmungsexponenten jeweils zwischen zwei Fällen unterschieden werden: dem ohmschen Verhalten, das dem diffusionslimitierten Fall entspricht, oder dem raumladungsbegrenzten (SCLC)-Verhalten, das dem driftlimitierten Fall entspricht. Hierbei wird das Transportverhalten von den Volumeneigenschaften der Schicht, wie der Beweglichkeit μ oder der Dielektrizitätszahl ϵ_r , bestimmt. Bei kleineren reduzierten Stromdichten spaltet der ohmsche Ast in Abbildung 8.9 in den diffusionslimitierten Zweig bei hohen Injektionsbarrieren und in den gesättigten Ast im Fall niedriger Injektionsbarrieren auf. Entsprechend trennt sich der raumladungsbegrenzte Ast in den driftlimitierten Fall (n_0 niedrig) und in den gesättigten Fall (n_0 hoch) auf. Somit zeigt sich, dass die $\alpha(J)$ - und die $\beta(J)$ -Verläufe im Bereich kleiner reduzierter Stromdichten von den Kontakteigenschaften, sprich von der Größe der Injektionsbarriere, bestimmt werden. Bei Betrachtung von Abbildung 8.8 wird deutlich, dass die kritische Ladungsträgerkonzentration am Kontakt bei ungefähr $n_0 = 1 \cdot 10^{15} \text{ 1/cm}^3$ liegt. Hier erfolgt der Umschlag zwischen gesättigtem und diffusions- bzw. driftlimitiertem Verhalten. Gemäß Gleichung 8.12 entspricht diese Konzentration einer Injektionsbarriere von $\Phi_B = 0,36 \text{ eV}$. Ist die Injektionsbarriere noch kleiner, so kann im Bereich niedriger reduzierter Stromdichten nicht zwischen Drift- und Diffusionslimitierung unterschieden werden.

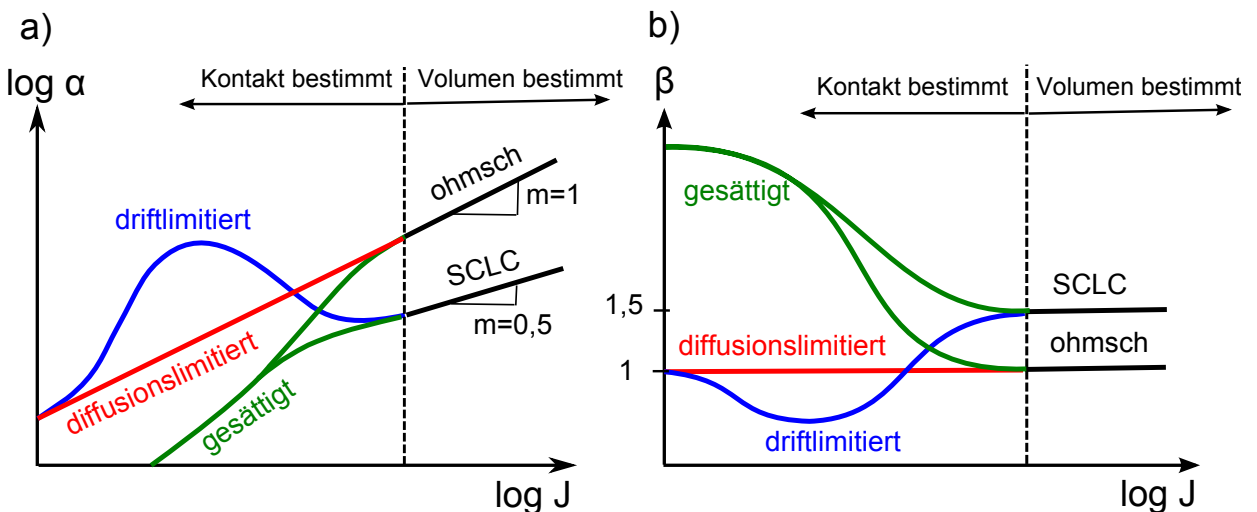


Abbildung 8.9: Schematischer Verlauf des Steigungskoeffizienten und des Krümmungsexponenten in Abhängigkeit der Stromdichte. Es kann zwischen vier verschiedenen Betriebsmodi unterschieden werden.

Zusammenfassend lassen sich gemäß Abbildung 8.9 vier Betriebsmodi der Schicht unterscheiden: ohmsch gesättigt, ohmsch limitiert, SCLC gesättigt und SCLC limitiert. Diese sind nochmals in Tabelle 8.2 aufgelistet. Ebenso ist die Ladungsträgerkonzentration am

Kontakt sowie die Randbedingung zum Lösen der Drift-Diffusionsgleichung mit angegeben.

Tabelle 8.2: Zusammenfassung der möglichen Betriebsmodi einer organischen Schicht in Abhängigkeit von der Ladungsträgerdichte am Kontakt und der entsprechenden Randbedingung zum Lösen der Drift-Diffusionsgleichung.

Betriebsmodus	n_0 [$1/\text{cm}^3$]	Randbedingung
ohmsch limitiert	$< 10^{15}$	$F_0'' = 0$
ohmsch gesättigt	$> 10^{15}$	$F_0'' = 0$
SCLC limitiert	$< 10^{15}$	$F_0 = 0$
SCLC gesättigt	$> 10^{15}$	$F_0 = 0$

Diffusionslimitierung

Driftlimitierung

Nachdem nun in Abhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration und des elektrischen Feldes am Kontakt vier Betriebsmodi unterschieden werden konnten, wird im Folgenden der Verlauf von Ladungsträgerkonzentration, elektrischem Feld und Spannung $u(x)$ bzw. des elektrochemischen Potentials $-\kappa(x)$ innerhalb der ersten 40 nm der Schicht diskutiert. Die entsprechenden Verläufe sind für eine reduzierte Stromdichte von $J = 1 \cdot 10^{19} \text{ V}^2/\text{m}^3$ in Abbildung 8.10 dargestellt. Hierbei sind nur drei Fälle eingezeichnet, da der SCLC gesättigte und der ohmsch gesättigte Fall ununterscheidbar für die betrachtete reduzierte Stromdichte sind. In diesem, dem gesättigten Betriebsmodus wurde eine Ladungsträgerkonzentration am Kontakt von $n_0 = 1 \cdot 10^{16} 1/\text{cm}^3$ gewählt. Für die beiden limitierten Fälle beträgt $n_0 = 1 \cdot 10^{14} 1/\text{cm}^3$. Betrachtet wird zunächst die Entwicklung der Ladungsträgerkonzentration in Abbildung 8.10 a. Direkt am Kontakt, d.h. bei $x=0$, entspricht diese dem vorgewählten Wert n_0 von $1 \cdot 10^{14} 1/\text{cm}^3$ bzw. $1 \cdot 10^{16} 1/\text{cm}^3$.

Im ohmsch limitierten Betrieb ist die Diffusion am Kontakt unterbunden, d.h. es kann kein Gradient der Ladungsträgerdichte existieren. Entsprechend ist keine Änderung von n mit der Position x zu beobachten (siehe Abbildung 8.10 a). Diese konstante Ladungsträgerdichte führt mathematisch betrachtet zu einem linear ansteigenden Verlauf des elektrischen Feldes in der Schicht, wobei die Steigung der dargestellten elektrischen Feldkurve proportional zu Ladungsträgerkonzentration am Kontakt n_0 ist. Da die Ladungsträger am Kontakt nur von Drift getrieben werden können, muss das elektrische Feld bei $x=0$ ungleich Null sein. Am Kontakt herrscht ein Feld der Stärke $F_0 = \frac{j}{en_0\mu}$. Wie in Abbildung 8.10 b zu sehen ist, ist F_0 sehr groß, wodurch die Steigung der Feldgeraden vernachlässigbar klein wird. Somit tritt ein scheinbar konstanter Feldverlauf in der Schicht auf. Der quasi nicht vorhandene Gradient der Ladungsträgerkonzentration führt dazu, dass der Spannungsverlauf vorwiegend dem Verlauf des elektrischen Potentials ($-\varphi$) entspricht und Beiträge des chemischen Potentials ($-\eta$) vernachlässigt werden können. Zur Verdeutlichung dieser Tatsache ist in Abbildung 8.11 der Spannungsverlauf

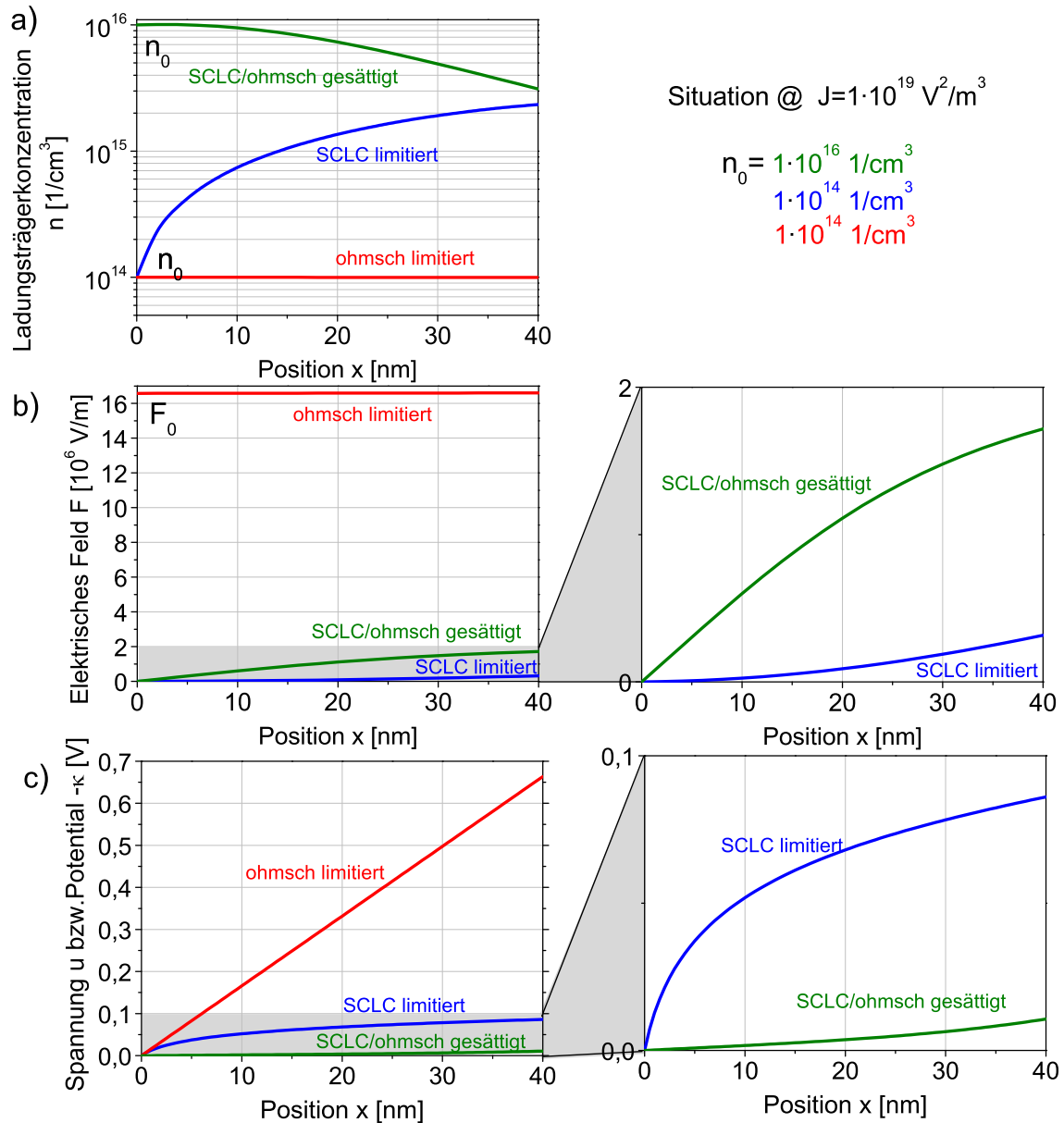


Abbildung 8.10: Verlauf der Ladungsträgerkonzentration, des elektrischen Feldes und der Spannung innerhalb der ersten 40 nm der Schicht. Hierbei ist der diffusionslimitierte, der driftlimitierte und der gesättigte Fall bei einer reduzierten Stromdichte von $1 \cdot 10^{19} \text{ V}^2/\text{m}^3$ gezeigt.

$u(x)$ in Abhängigkeit der Position in der Schicht in schwarz dargestellt, wobei zusätzlich die entsprechenden Verläufe des chemischen Potentials (graue Strichpunktlinie) und des elektrischen Potentials (graue durchgezogene Linie) eingezeichnet sind. Für die aktuelle Diskussion ist nur das erste Bild in der linken Spalte von Bedeutung. Hier ist die Situation im ohmsch limitierten Fall bei einer reduzierten Stromdichte von $J = 1 \cdot 10^{19} \text{ V}^2/\text{m}^3$ abgebildet. Der Spannungsverlauf ist nun sogar für eine 200 nm dicke Schicht dargestellt. Es ist zu erkennen, dass das chemische Potential in der gesamten Schicht näherungsweise Null beträgt. Dementsprechend führt der quasi konstante Feldverlauf zu einer linearen Entwicklung des Spannungsverlaufs $u(x)$ in der Schicht und damit auch zu einem linearen $U(d)$ -Verlauf. Aus diesem Grund werden im ohmsch limitierten Modus β -Werte von 1 bzw. nahe von 1 bestimmt.

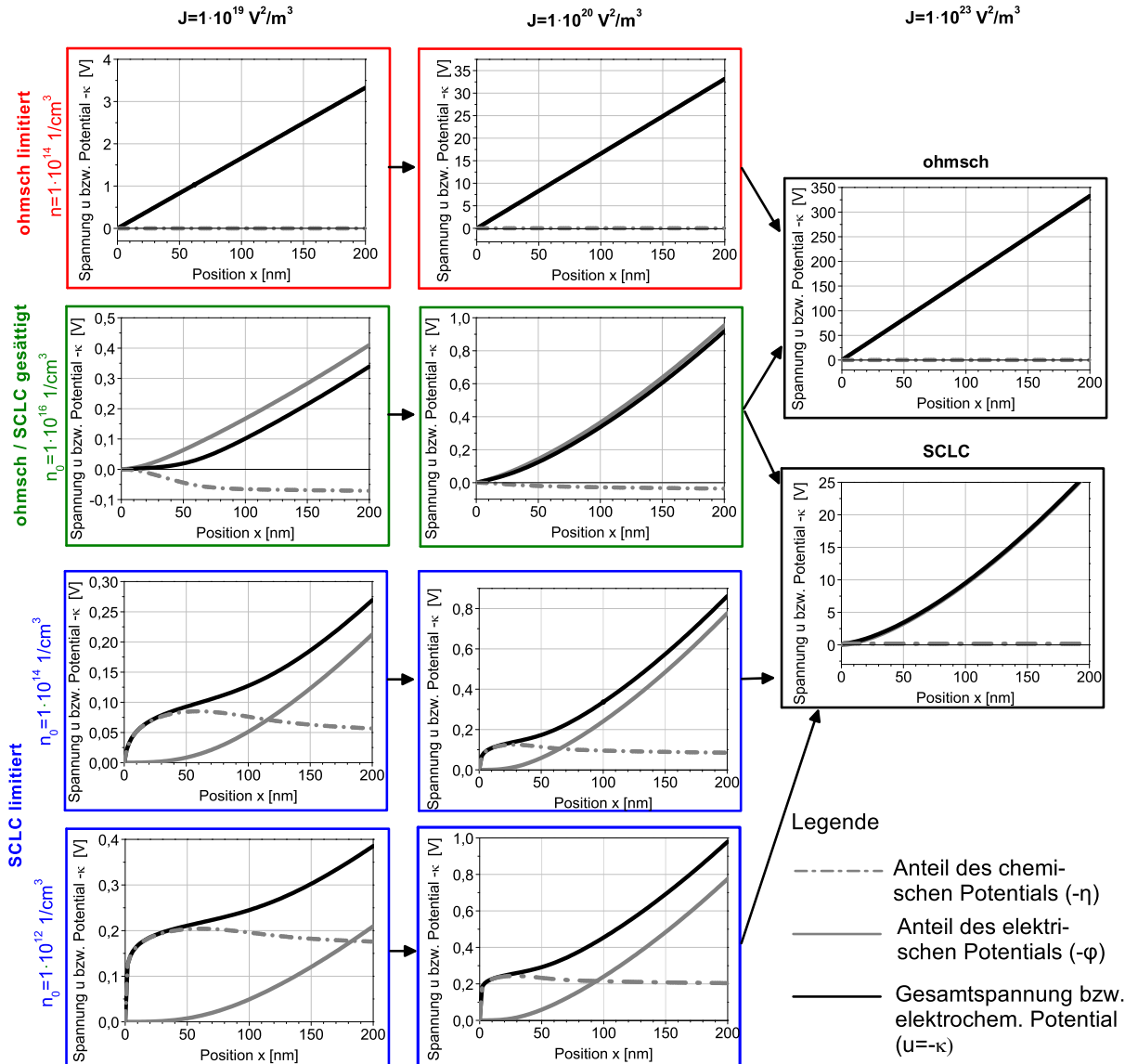


Abbildung 8.11: Anteile des chemischen Potentials (Strichpunktlinie) und des elektrischen Potentials (graue durchgezogene Linie) an der in der Schicht abfallenden Spannung U (schwarze durchgezogene Linie) innerhalb der ersten 200 nm. Die Situation ist für alle vier Betriebsmodi bei drei unterschiedlichen reduzierten Stromdichten gezeigt. Die entsprechenden reduzierten Stromdichten betragen: $J=1 \cdot 10^{19} \text{ V}^2/\text{m}^3$, $J=1 \cdot 10^{20} \text{ V}^2/\text{m}^3$ und $J=1 \cdot 10^{23} \text{ V}^2/\text{m}^3$. Für den SCLC limitierten Betrieb ist die Situation zusätzlich für eine verringerte Ladungsträgerdichte von $n_0 = 1 \cdot 10^{12} \text{ 1/cm}^3$ dargestellt.

Die hohe Ladungsträgerkonzentration am Kontakt im gesättigten Fall (grüne Linien in Abbildung 8.10) führt dazu, dass am Kontakt nur schwache elektrische Felder (verglichen zu den anderen beiden Fällen) auftreten. Dieses Verhalten zeigt sich in Abbildung 8.10 b. Da die Ladungsträgerkonzentration stetig vom Kontakt in das Volumen der Schicht abfällt, tritt eine Rechtskrümmung des Feldverlaufs auf. Die hohe Ladungsträgerkonzentration und die geringe elektrische Feldstärke führen zu einem kleinen Spannungsabfall in der Schicht. Hierbei steigt die Spannung überproportional mit der Position an (Linkskrümmung der $u(x)$ -Kurve). Entsprechend werden β -Werte größer 1 bestimmt. Bei Aufschlüsselung der abfallenden Spannung in den Anteil des chemischen und des elektrischen

Potentials in Abbildung 8.11 (1 Spalte, 2. Bild von oben) zeigt sich, dass sich das chemische Potential in den ersten 70 nm der Schicht aufbaut und ab dann einen annähernd konstanten Wert beibehält. Somit tritt nur im kontaktnahen Bereich ein signifikanter Diffusionsbeitrag auf. Da die Beiträge von chemischem und elektrischem Potential entgegengesetzte Vorzeichen aufweisen, wird deutlich, dass eine Nicht-Miteinbeziehung des Diffusionsanteils am Gesamtstrom bei Ermittlung der Spannung zu einer Überschätzung dieser führen würde.

Im SCLC limitierten Fall (blaue Linie in Abbildung 8.10) steigt die Ladungsträgerkonzentration vom Kontakt in das Volumen der Schicht an, d.h. der Kontakt injiziert Ladungsträger. Am Kontakt besitzt das elektrische Feld einen Wert von $F_0=0$ und steigt mit zunehmendem Abstand zum Kontakt stark an. Hierbei ist zu beachten, dass innerhalb der betrachteten 40 nm das in der Schicht abfallende Feld deutlich schwächer als im gesättigten Betrieb ausgeprägt ist. Dennoch ist die im SCLC limitierten Fall ermittelte Spannung stets deutlich größer als im gesättigten Fall. Vor allem nahe des Kontakts ist ein signifikanter Anstieg des Spannungsverlaufs zu verzeichnen, der mit zunehmendem Abstand zum Kontakt immer geringer wird. Daraus lässt sich schließen, dass der Spannungsverlauf im Bereich des Kontakts vorwiegend dem Verlauf des chemischen Potentials entspricht. Abbildung 8.11 (1. Spalte, 3. Bild von oben) verdeutlicht dies: Bis zu einer Schichtdicke von 40 nm sind die Spannungsbeiträge des elektrischen Potentials quasi Null und der Spannungsverlauf entspricht dem des chemischen Potentials. Bei noch größeren Abständen vom Kontakt übersteigt jedoch der Spannungsanteil des elektrischen Potentials den Anteil des chemischen Potentials deutlich. Da jedoch der starke Anstieg des chemischen Potentials im Kontaktbereich den Spannungsverlauf im betrachteten Schichtdickenbereich dominiert, werden β -Werte kleiner 1 im SCLC limitierten Fall bestimmt.

An dieser Stelle soll die Bedeutung der Diffusion beim Ladungstransport herausgearbeitet werden. Die vorangegangene Fallunterscheidung hat gezeigt, dass bei kleinen (reduzierten) Stromdichten im SCLC limitierten Modus Diffusion direkt am Kontakt bzw. im gesättigten Betrieb im kontaktnahen Bereich eine entscheidende Rolle spielt. Im ohmschen Fall ist Diffusion in der gesamten Schicht zu vernachlässigen. Wie Abbildung 8.11 zu entnehmen ist, ändert sich auch bei Erhöhung der Stromdichte die Situation nicht. Hierbei sind in der 2. und 3. Spalte die Spannungsverläufe in Anteile des chemischen und des elektrischen Potentials bei einer reduzierten Stromdichte von $J=1 \cdot 10^{20} \text{ V}^2/\text{m}^3$ bzw. $J=1 \cdot 10^{23} \text{ V}^2/\text{m}^3$ aufgeschlüsselt. Im gesättigten Fall zeigt sich, dass mit zunehmender Stromdichte der Anteil des chemischen Potentials am Spannungsverlauf immer geringer wird bis er schließlich bei sehr hohen reduzierten Stromdichten vollständig verschwunden ist. Eine Erhöhung der Stromdichte im Fall des SCLC limitierten Betriebs (3. Zeile in Abbildung 8.11) führt dazu, dass die Position in der Schicht, ab der das elektrische das chemische Potential übersteigt, stets abnimmt. Bei noch höheren Stromdichten ist auch hier die Diffusion zu vernachlässigen. Die Darstellungen in der untersten Zeile in Abbildung 8.11 zeigen die Spannungsverläufe, wenn die Ladungsträgerkonzentration am Kontakt auf $1 \cdot 10^{12} \text{ 1/cm}^3$ reduziert wird. Hierbei ist zu erkennen, dass der Spannungsabfall direkt am Kontakt, der rein auf das chemische Potential zurückzuführen ist, deutlich steiler wird und an Stärke zunimmt (verglichen zur Situation mit $n_0=1 \cdot 10^{14} \text{ 1/cm}^3$). Zusammenfassend lässt sich sagen, dass Diffusion bei kleiner Stromdichte und im kontaktnahen Bereich eine entscheidende Rolle spielt. Je kleiner die Ladungsträgerkonzentration

am Kontakt wird, desto ausgeprägter zeichnet sich im SCLC limitierten Fall (jedoch nicht im ohmsch limitierten Fall) der Einfluss der Diffusion ab.

8.4 Anwendung des theoretischen Modells auf die Messdaten

In diesem Abschnitt werden nun die experimentell ermittelten Ergebnisse aus Abschnitt 8.2 an Hand des in Abschnitt 8.3 ermittelten Modells diskutiert. Hierzu wurde jeweils eine Anpassung der experimentellen $\alpha(j)$ - und $\beta(j)$ -Verläufe durchgeführt. Mit Hilfe dieser Anpassung ist es möglich, eine Aussage über den Betriebsmodus der Schicht, die Ladungsträgerkonzentration am Kontakt und die Beweglichkeit zu treffen.

8.4.1 Die Injektionsschichten NPB und ETM

Zuerst soll der stromdichteabhängige Verlauf des Krümmungsexponenten und des Steigungskoeffizienten in den beiden Injektionsschichten NPB und ETM diskutiert werden. Hierzu werden nochmals die experimentell bestimmten Werte in Abbildung 8.6 betrachtet. In dieser Darstellung entsprechen die Punkte den jeweiligen experimentellen Datenpunkten und die durchgezogenen Linien den besten Anpassungen. Hierbei wurde die Anpassung von $\alpha(j)$ und $\beta(j)$ parallel mit identischen Werten für μ und n_0 durchgeführt.

Beginnend bei sehr kleinen Werten ändert sich α in beiden Schichten mit zunehmender Stromdichte über mehrere Größenordnungen. β nimmt bei sehr kleinen Stromdichten Werte weit über 1 an und sinkt mit steigender Stromdichte auf einen Wert von nahe 1 in beiden Fällen. Der Vergleich dieser experimentellen Verläufe mit den in Abbildung 8.8 gezeigten berechneten $\alpha(J)$ - und $\beta(J)$ -Kurven lässt eindeutig darauf schließen, dass die beiden Injektionsschichten im ohmsch gesättigten Modus arbeiten. Demnach ist an der Stelle, an der Löcher im Fall von NPB bzw. Elektronen im Fall von ETM in die Halbleiterschicht injiziert werden, die Diffusion unterdrückt. Für die Anpassung der stromdichteabhängigen Verläufe von NPB wurde eine Ladungsträgerkonzentration von $n_0 = 4,5 \cdot 10^{15} \text{ 1/cm}^3$ und eine Beweglichkeit von $8 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ verwendet. Der bestimmte Beweglichkeitswert deckt sich gut mit Ergebnissen anderer Gruppen: Mittels der Messung raumladungsbegrenzter Ströme bestimmten Chu et al. Beweglichkeitswerte zwischen $1,6 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und $7,6 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [125]. Sie konnten zeigen, dass mit zunehmender NPB-Schichtdicke auch die Lochbeweglichkeit ansteigt. Dagegen sind die mittels Time-of-Flight-Messungen bestimmten Beweglichkeiten in NPB mit $8 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei einem elektrischen Feld von $2,3 \cdot 10^5 \text{ V/cm}$ am größten [126]. Mit Hilfe von Impedanzspektroskopie ermittelten Tang et al. Beweglichkeiten zwischen $1,6 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und $3,4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Hierbei beobachteten sie deutlich eine Poole-Frenkel-Abhängigkeit der Lochbeweglichkeit in NPB [127]. Das verwendete Modell zur Anpassung der $\alpha(j)$ - und der $\beta(j)$ -Verläufe bildet dagegen keine elektrische Feldabhängigkeit der Beweglichkeit ab. Somit entspricht der ermittelte Wert für μ einer durchschnittlichen Beweglichkeit. Im Fall der ETM Schicht wurden mit $n_0 = 1,2 \cdot 10^{16} \text{ 1/cm}^3$ und $\mu = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ leicht höhere Werte für Ladungsträgerkonzentration am Kontakt bzw. Beweglichkeit verglichen zur NPB-Schicht bestimmt. Die Daten der Anpassung sind in Tabelle 8.3 zusammengefasst und in Abbildung 8.6 gezeigt.

Bei kleinen Stromdichten scheint es optimal für den Betrieb einer OLED zu sein, wenn eine Schicht im gesättigten Modus arbeitet: Abbildung 8.10 zeigt, dass im gesättigten

Tabelle 8.3: Zusammenstellung der Parameter μ und n_0 zur Anpassung der experimentellen $\alpha(j)$ - und $\beta(j)$ -Werte.

	Randbedingung	n_0 [$1/\text{cm}^3$]	μ [cm^2/Vs]
NPB	diffusionslimitiert	$4,5 \cdot 10^{15}$	$8 \cdot 10^{-5}$
TH-A	driftlimitiert	$(2 \cdot 10^{15})$	$(9 \cdot 10^{-5})$
TH-B	driftlimitiert	$(1,2-2,0) \cdot 10^{15}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$
ETM	diffusionslimitiert	$1,2 \cdot 10^{16}$	$(1,0-2,0) \cdot 10^{-4}$

Fall der Spannungsabfall in einer Schicht am geringsten ist, was zu kleinen Betriebsspannungen des Bauteils führt. Bei hohen Stromdichten ist jedoch der Spannungsabfall im raumladungsbegrenzten Modus stets kleiner als im ohmschen Fall (siehe hierzu Abbildung 8.11, vgl. ohmscher und SCLC Fall bei $J = 1 \cdot 10^{23} \text{ V}^2/\text{m}^3$). Daher ist der SCLC-gesättigte Betrieb am günstigsten, um ein effizientes Bauteil zu generieren. Warum nun die Injektionsschichten gerade im offensichtlich bei hohen Stromdichten ungünstigen ohmsch gesättigten Betrieb arbeiten ist nicht bekannt. Wenn bekannt wäre, welcher Mechanismus den Betriebsmodus einer Schicht bestimmt, könnte so eine weitere Verbesserung der Bauteileigenschaften vorgenommen werden.

8.4.2 Die Emissionsschicht TH-B

Analog zu den beiden Injektionsschichten ist in Abbildung 8.6 der experimentell bestimmte Verlauf von $\alpha(j)$ und $\beta(j)$ (Punkte) sowie die entsprechende Anpassung (durchgezogene Linie) der TH-B-Schicht in blau dargestellt. α steigt mit der Stromdichte leicht an, fällt wieder ab und steigt dann weiter mit der Stromdichte an. Schon bei niedrigen Stromdichten weist α deutlich höhere Werte als im Fall von NPB und ETM auf. β nimmt bei hohen Stromdichten einen Wert von 1,5 an. Bei kleinen Stromdichten ist β etwas geringer als 1,5. Beim Vergleich mit den berechneten Verläufen in Abbildung 8.8 zeigt sich, dass die typische s-förmige $\alpha(j)$ -Abhängigkeit dem SCLC limitierten Fall zugeordnet werden kann. Die beste Anpassung der experimentellen Werte wurde mit einer Ladungsträgerdichte am Kontakt von $n_0 = (1,2-2,0) \cdot 10^{15} \text{ } 1/\text{cm}^3$ und einer Beweglichkeit von $3,5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ erzielt. Da sich die TH-B Schicht direkt zwischen der ETM- und der NPB-Schicht befindet, entspricht es den Erwartungen, dass der mittels Anpassung bestimmte Wert für die Ladungsträgerkonzentration am Kontakt geringer als in den beiden Injektionsschichten ist. Weiterhin ist zu beachten, dass TH-B die Emissionsschicht des Bauteils darstellt. Demnach werden von NPB-Seite aus Löcher und von ETM-Seite Elektronen in die TH-Schicht injiziert. Das im vorliegenden Fall verwendete Modell ist zu einfach, um zwischen Loch- und Elektronenbeweglichkeit unterscheiden zu können. Der bestimmte Beweglichkeitswert bezieht sich demnach auf die dominierende Ladungsträgersorte.

8.4.3 Die Emissionsschicht TH-A

Neben den $\alpha(j)$ - und $\beta(j)$ -Verläufen von TH-B sind in Abbildung 8.6 die entsprechenden Abhängigkeiten des Steigungskoeffizienten und des Krümmungsexponenten der TH-A-

Emissionsschicht in rot gezeigt. Es sei an dieser Stelle nochmals darauf hingewiesen, dass die TH-A enthaltenden Bauteile die schichtdickenabhängige Spannungsverschiebung aufweisen. Bei Betrachtung der experimentell bestimmten Verläufe von $\beta(j)$ (Punkte) fällt auf, dass für alle untersuchten Stromdichten stets Werte von $\beta = 1$ bestimmt wurden. Ein solches Verhalten ist deutlich dem ohmsch limitierten Modus zuzuordnen (vgl. Abbildung 8.8). Im vollständigen Widerspruch hierzu steht jedoch der experimentelle Verlauf von $\alpha(j)$: Schon bei kleinen Stromdichten nimmt α sehr hohe Werte an und ändert sich quasi nicht mit der Stromdichte. Im ohmsch limitierten Fall werden dagegen sehr kleine Werte des Steigungskoeffizienten bei niedrigen Stromdichten mathematisch bestimmt. Weiterhin ändert sich das berechnete α deutlich mit der Stromdichte. An dieser Stelle lässt sich zusammenfassen, dass es mit dem ermittelten Modell nicht möglich ist, die experimentell bestimmten $\alpha(j)$ - und $\beta(j)$ -Abhängigkeiten im Fall der TH-A-Schicht korrekt zu beschreiben. Im nachfolgenden Abschnitt wird daher eine Erweiterung des bestehenden Modells vorgenommen.

8.5 Erweiterung des Modells

Die Problematik eine Anpassung der experimentell ermittelten $\alpha(j)$ - und der $\beta(j)$ -Verläufe im Fall der TH-A-Schicht durchzuführen, wirft die Frage auf, inwieweit die gewählten harten Randbedingungen der Drift- bzw. der Diffusionslimitierung die wahre Physik am Kontakt repräsentieren. Hierzu sollen Kontaktphänomene an Grenzflächen, im vorliegenden Fall an Organik/Organik Grenzflächen näher betrachtet werden: Unterschiedliche Austrittsarbeiten der beiden Kontaktphasen führen zu unterschiedlichen Ferminiveaupositionen. Im Kontaktfall kommt es zur Anpassung der Ferminiveaus benachbarter Phase, die mit einem Ladungsausgleich einhergeht. Das Ergebnis hiervon ist die Ausbildung eines Dipols im Fall eines direkt an der Grenzfläche lokalisierten Ladungsaustauschs bzw. einer Raumladungszone im Fall einer ausgedehnten Verteilung der Ladungsträger. Entsprechende Beispiele für solche Grenzflächenanpassungen sind in der Literatur zu finden [128–130]. Im Gleichgewicht entspricht die Existenz eines Grenzflächendipols bzw. einer Raumladungszone einem elektrischen Feld im Kontaktbereich der beiden Materialien. Im Folgenden soll ein solches, von Null verschiedenes Feld an der Grenzfläche mit F_{if} bezeichnet werden. Da das Grenzflächenfeld aus den unterschiedlichen Austrittsarbeiten der beiden benachbarten Materialien resultiert, existiert es schon im stromlosen Zustand der OLED. Das Vorzeichen von F_{if} hängt von der Transferrichtung der Ladungsträger ab. Abbildung 8.12 verdeutlicht dies. Im Fall eines positiven Grenzflächenfeldes findet ein Elektronentransfer vom organischen Halbleiter 1 (OHL 1) auf OHL 2 statt. Im Fall eines negativen Grenzflächenfeldes ist die Elektronentransferrichtung umgekehrt.

Neben Ladungstransfereffekten und Kontaktpotentialphänomenen kann es auch noch andere Gründe für die Existenz eines von Null verschiedenen Feldes an der Grenzfläche geben. Ladungstransfer verursacht eine Ladungstrennung auf beiden Seiten der Grenzfläche. Eine andere Möglichkeit stellt eine Ladungsträgeransammlung direkt an der Grenzfläche dar, die allerdings nicht zu einem Potentialabfall sondern zu einer Diskontinuität des elektrischen Feldes zwischen den beiden Kontaktphasen führt [19, 131, 132]. Der Ursprung eines Grenzflächenfeldes kann aber auch über eine Vorzugsorientierung der

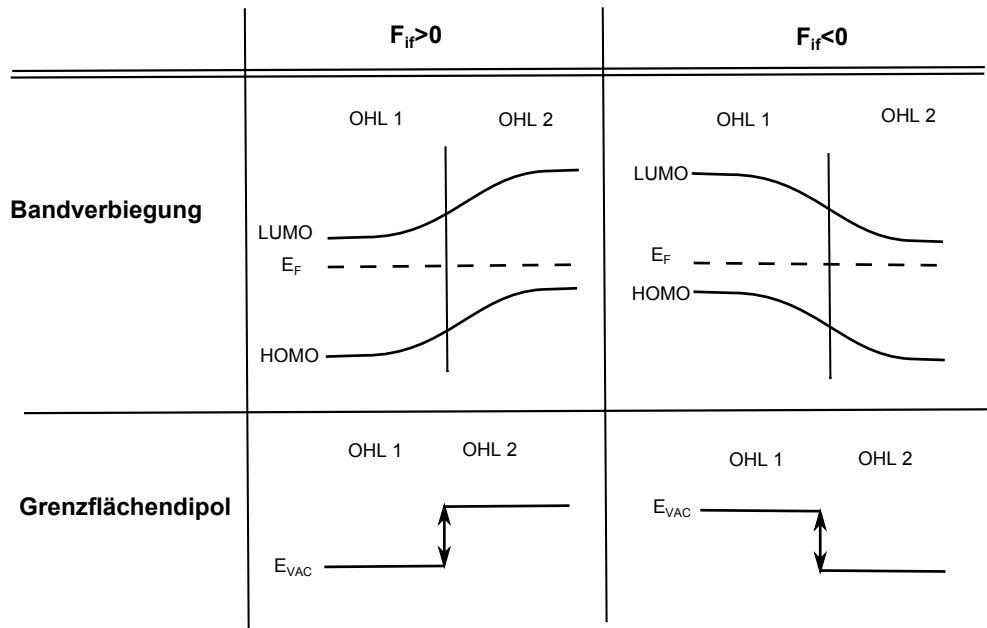


Abbildung 8.12: Richtung der Bandverbiegung bzw. des Grenzflächendipols in Abhängigkeit des Vorzeichens des Grenzflächenfeldes. Im Fall der Bandverbiegung wurde auf die Darstellung des Vakuumniveaus bzw. im Fall des Dipols auf die Darstellung von HOMO und LUMO verzichtet.

Dipolmomente der TH-A-Moleküle erklärt werden, die zu einem sogenannten giant surface dipole and damit einem elektrischen Feld führt [133]. Die IR-Untersuchungen des vorangegangenen Kapitels widerlegen jedoch diese Möglichkeit.

Im bisher verwendeten Drift-Diffusion-Modell wurde die Existenz eines solchen Feldes an der Grenzfläche vollständig außer Acht gelassen. Ein solches Feld kann nun x-abhängig oder als direkt am Kontakt lokalisiert implementiert werden. Im vorliegenden Fall wurde das Feld direkt an den Kontakt, d.h. bei $x=0$, positioniert. Die Mitberücksichtigung von F_{if} führt zu Änderungen in der ersten Randbedingung, die die Größe des elektrischen Feldes an der Grenzfläche F_0 definiert: F_{if} muss zum Wert von F_0 hinzuaddiert werden. Damit gilt im driftlimitierten Fall $F_0 = F_{if}$ bzw. im diffusionslimitierten Fall $F_0 = \frac{j}{en_0\mu} + F_{if}$. Mit Hilfe des nun erweiterten Modells wurde nun versucht eine Anpassung des experimentell bestimmten $\alpha(j)$ - und des $\beta(j)$ -Verlaufs von TH-A durchzuführen. Hierbei wurde sowohl der drift- wie auch der diffusionslimitierte Fall berücksichtigt und positive wie auch negative Werte für das Grenzflächenfeld ausprobiert. Die beiden roten Linien in Abbildung 8.6 zeigen die entsprechende beste Anpassung. Hierbei wird deutlich, dass es mit dem erweiterten Drift-Diffusionsmodell (also unter Berücksichtigung von F_{if}) möglich ist, mit einem identischen Parametersatz die experimentell ermittelten Stromdichteabhängigkeiten des Krümmungsexponenten und des Steigungskoeffizienten im Fall der TH-A-Schicht korrekt zu beschreiben. Für die dargestellte Anpassung wurde die driftlimitierte Randbedingung und ein positives Grenzflächenfeld der Stärke $F_{if} = 4,5 \cdot 10^7 \text{ V/m}$ gewählt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Einführung des Grenzflächenfeldes den Wert des Krümmungsexponenten bei 1 im gesamten untersuchten Stromdichtebereich hält (und dies trotz Driftlimitierung) und es gleichzeitig ermöglicht ein mehr oder weniger stromdichteunabhängiges Verhalten des Steigungskoeffizienten $\alpha(j)$ zu erzeugen. Die übrigen Parameter der Anpassung sind in Tabelle 8.3 gezeigt. Wenn das Grenzflä-

chenfeld mitberücksichtigt wird, so führt eine Veränderung der Barrierenhöhe (und damit der Ladungsträgerdichte am Kontakt) nur zu einer sehr schwachen Veränderungen der $\alpha(j)$ - und der $\beta(j)$ -Verläufe. Eine Variation der Beweglichkeit hat zwar einen größeren, aber immernoch eher zu vernachlässigenden Einfluss auf die Form der $\alpha(j)$ - und der $\beta(j)$ -Kurven. Aus diesem Grund sollten die in Tabelle 8.3 gezeigten Parameter nicht als intrinsische Eigenschaften der Schicht, sondern nur als Parameter gesehen werden, mit denen die Kurven generiert wurden. Der sensitive und damit wichtigste Anpassungsparameter im Fall von TH-A ist jedoch der Wert des Grenzflächenfeldes, das über die Anpassung der experimentellen Daten mit hoher Präzision bestimmt werden konnte.

8.6 Berechnete Strom-Spannungs-Kennlinien

Im folgenden Abschnitt wird das Drift-Diffusionsmodell und seine Erweiterungen dafür verwendet, um Strom-Spannungskennlinien der beiden in Abbildung 8.2 gezeigten Modellbauteilen zu berechnen. Die berechneten Kennlinien sind in Abbildung 8.13 dargestellt. Wie im Fall der realen Bauteile wurde die TH-Schichtdicke zwischen 10 nm und 70 nm variiert. Es ist deutlich zu erkennen, dass das reale Bauteilverhalten sehr gut abgebildet wird.

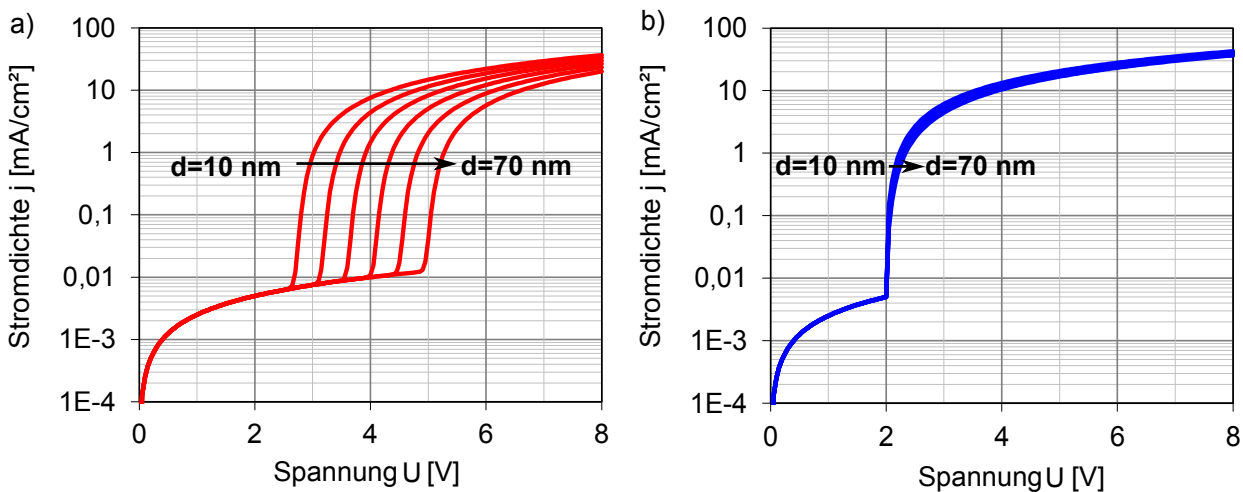


Abbildung 8.13: Berechnete Strom-Spannungs-Kennlinien der in Abbildung 8.2 gezeigten Modell-OLED-Bauteile, bei denen die Emissionsschicht rein aus a) TH-A bzw. b) TH-B besteht. Die Emissionsschichtdickenvariation wurde zwischen 10 nm und 70 nm durchgeführt.

Bei der Kennlinienberechnung wurden die Potentialabfälle in den einzelnen Schichten (NPB, ETM, TH-A/-B) gemäß Gleichung 8.14 getrennt berechnet und am Ende aufaddiert. Die für die Simulation benötigten Werte der Ladungsträgerkonzentration am Kontakt, der Beweglichkeit und des Grenzflächenfeldes wurden aus den Anpassungen der experimentellen $\alpha(j)$ - und der $\beta(j)$ -Verläufen entnommen (siehe Tabelle 8.3). Um das reale Bauteilverhalten besser abbilden zu können, wurden bei der Berechnung der Bauteilspannung empirisch zwei weitere Beiträge berücksichtigt: Es wurde eine zusätzliche Spannung U_{divers} hinzuaddiert, die einerseits die Spannungsabfälle in allen anderen, bisher nicht berücksichtigten Schichten (z.B. Injektionsschichten) und an Kontakten in Folge von Kontaktwiderständen repräsentiert. Im Fall der TH-A- wie auch der TH-B-Bauteile

wurde ein Wert von U_{divers} von 2,0 V gewählt. Des Weiteren wurde ein Parallelwiderstand hinzugefügt, um den ohmschen Teil der IU-Kennlinie im Bereich kleiner Stromdichten abbilden zu können. Das ohmsche Verhalten resultiert von Leckströmen zwischen Anode und Kathode. Für beide Bauteile wurde ein Parallelwiderstand von $400 \Omega \text{cm}^2$ verwendet. Die berechneten IU-Kennlinien zeigen deutlich, dass die Mitberücksichtigung eines zusätzlichen konstanten (und damit stromdichte- und schichtdickenunabhängigen) Grenzflächenfeldes zu einer Verschiebung der Einsatzspannung im Fall der Schichtdickenvariation führt. Im vorliegenden Fall ist die Einsatzspannungsverschiebung sogar etwas stärker ausgeprägt als im experimentellen Fall. Gründe hierfür könnten die groben Näherungen sein, dass die bipolare Natur der TH-Schichten unberücksichtigt bleibt und U_{divers} in der Simulation konstant bleibt.

Abschließend lässt sich allerdings sagen, dass nicht nur die Anpassung der experimentellen Daten, sondern auch die Kennliniensimulation zeigt, dass schon im stromlosen Zustand ein elektrisches Zusatzfeld an der Grenzfläche existieren muss, damit eine Einsatzspannungsverschiebung auftritt. Hinsichtlich der räumlichen Ausdehnung dieses Zusatzfeldes macht die verwendete Erweiterung des Modells keinerlei Aussagen. Ist dagegen kein Grenzflächenfeld vorhanden, wie im Fall der simulierten TH-B-Bauteile, tritt keine Einsatzspannungsverschiebung im Fall der Schichtdickenvariation auf.

8.7 Résumé

In diesem Kapitel wurde die (elektrochemische) Potentialverteilung in den beiden Modell-OLEDs untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass die Abhängigkeit der Spannung von der Schichtdicke für alle Schichten einem Potenzgesetz folgt. Für die beiden Injektionsschichten NPB und ETM sowie die Emissionsschichten TH-A und TH-B wurden der Krümmungsexponent β und der Steigungskoeffizient α des Potenzgesetzes in Abhängigkeit der Stromdichte bestimmt. Mittels eines einfachen Drift-Diffusionsmodells war es möglich, eine Anpassung der experimentell ermittelten $\alpha(j)$ - und $\beta(j)$ -Verläufe durchzuführen. Hierbei konnten der Betriebsmodus der Schicht (ohmsch limitiert, ohmsch gesättigt, SCLC limitiert bzw. SCLC gesättigt), die Ladungsträgerkonzentration am Kontakt und die Beweglichkeit bestimmt werden. Im Fall der TH-A-Schicht, bei der die schichtdickenabhängige Einsatzspannungsverschiebung auftritt, war eine Anpassung des Verlaufs von Steigungskoeffizient und Krümmungsexponent mit dem einfachen Modell nicht möglich: Der $\beta(j)$ -Verlauf deutete klar darauf hin, dass die TH-A Schicht im diffusionslimitierten Modus mit hohen Injektionsbarrieren arbeitet. Im Fall dieses ohmsch-limitierten Modus hätte α jedoch über mehrere Größenordnungen mit der Stromdichte ansteigen müssen. Statt dessen wurden experimentell quasi konstante, und damit auch schon bei niedrigen Stromdichten sehr hohe Werte für α bestimmt. Auch durch eine weitere Erhöhung der Injektionsbarriere, die einer Reduktion des Werts von n_0 entspricht, konnte das experimentelle $\alpha(j)$ -Verhalten von TH-A nicht abgebildet werden. Damit wurde die von Pfeiffer et al. aufgestellte These, dass eine hohe Injektionsbarriere alleine automatisch zu einer schichtdickenabhängigen Einsatzspannungsverschiebung führt, eindeutig widerlegt [15]. Um dennoch die experimentellen $\alpha(j)$ - und $\beta(j)$ -Verläufe von TH-A beschreiben zu können, wurde das einfache Drift-Diffusionsmodell um ein Grenzflächenfeld F_{if} ergänzt. Dieses Feld entspricht dem Vorhandensein eines Grenzflächendipols oder einer Raum-

ladungszone, die im Zuge der Fermi-niveauanpassung benachbarter Phasen entstehen können und schon im stromlosen Zustand auftreten. Ebenfalls kann ein solches Grenzflächenfeld durch die Existenz einer Ladungsansammlung an der Grenzfläche erklärt werden. Es konnte gezeigt werden, dass ein solches Zusatzfeld der Stärke $+4,5 \cdot 10^7 \text{ V/m}$ an der Grenzfläche nötig ist, um mit ein und dem selben Parametersatz $\alpha(j)$ und $\beta(j)$ der TH-A Schicht beschreiben zu können. Damit kann postuliert werden, dass ein Grenzflächenfeld für das Auftreten der Einsatzspannungsverschiebung im Fall des Isomers TH-A verantwortlich ist. Auch die mittels dieses erweiterten Drift-Diffusionsmodells berechneten Stromspannungskennlinien zeigen eine schichtdickenabhängige Einsatzspannungsverschiebung im Fall von TH-A (d.h. bei Vorhandensein eines Grenzflächenfeldes) bzw. keine Veränderung der Einsatzspannung im Fall von TH-B (d.h. bei Fehlen eines Grenzflächenfeldes). Im nächsten Schritt muss nun die Ursache des Grenzflächenfeldes gesucht werden. Zunächst soll überprüft werden ob ein solches Feld in Form von Grenzflächen-dipol oder Bandverbiegung vorliegt. Hierzu sind im nächsten Kapitel Untersuchungen der NPB|TH- sowie der TH|ETM-Grenzflächen mittels Photoelektronenspektroskopie gezeigt.

9 Grenzflächenuntersuchungen

Thema dieses Kapitels ist die Kontaktbildung an den NPB|TH- und den TH|ETM-Grenzflächen in den Modell-OLEDs. Von besonderem Interesse hierbei ist es zu überprüfen, wie sich die Potentialverteilungen an den Grenzflächen ausbilden und ob es eine Korrelation zwischen der mikroskopischen Potentialverteilung und dem makroskopischen IU-Verhalten gibt. Es gilt herauszuarbeiten, ob ein sich auszubildender Dipol oder eine Bandverbiegung an den TH-A-Grenzflächen dem im vorangegangenen Kapitel postulierten Grenzflächenfeld entspricht. Hierfür wurden Schritt-für-Schritt Modellgrenzflächenexperimente mittels Photoelektronenspektroskopie durchgeführt.

9.1 Die Grenzfläche NPB|TH-A

Zur Untersuchung der elektronischen Bandanpassung zwischen NPB und TH-A wurde TH-A schrittweise auf eine 10 nm dicke NPB-Schicht aufgebracht. Nach jedem Bedampfungsschritt wurde die Oberfläche mittels XPS und UPS charakterisiert. Die Präparation dieser Modellgrenzfläche erfolgte auf einem Ar^+ -ionengeätzten ITO-Substrat.

Im ersten Schritt erfolgte die Abscheidung der NPB-Substratschicht. Die Dicke dieser Schicht musste hierbei mit Bedacht gewählt werden: Die NPB-Schicht sollte so dünn wie möglich sein, um Aufladungseffekte zu vermeiden. Gleichzeitig musste die Schicht aber eine bestimmte Dicke aufweisen, um das Vorliegen der intrinsischen Materialeigenschaften zu gewährleisten und damit einen Einfluss des darunter liegenden ITO-Substrats auf die Ferminiveauposition von NPB weitgehend auszuschließen. Aus diesem Grund wurde in einem Vorexperiment geprüft, welche minimale Schichtdicke von NPB für die Modellgrenzfläche nötig ist. Das hierbei gewählte experimentelle Vorgehen wurde bereits in Kapitel 4.5.6 beschrieben. Es zeigte sich, dass oberhalb von 8 nm eine vom Substrat unbeeinflusste Ferminiveauposition des NPB bestimmt werden konnte. Somit mussten mindestens 8 nm NPB für die Modellgrenzfläche aufgedampft werden. Hierzu wurde NPB bei einem Quellenstrom von 0,525 A und einer Quellenspannung von 3,3 V abgeschieden. Die Referenztemperatur am Tiegel betrug 198 °C. Diese Einstellungen führten zu einer Depositionsrate von 7,2 Å/min. Somit wurde bei einer Bedampfungszeit von 14 min eine NPB-Schichtdicke von 10 nm erreicht. Das sequenzielle Aufdampfen von TH-A erfolgte bei einem Strom von 0,55 A und einer Spannung von 3,9 V. Die Quellentemperatur betrug hierbei 237 °C. Die Zeitdauer des ersten Bedampfungsschritts betrug 2 Sekunden und wurde bei jedem Schritt verdoppelt. Insgesamt wurden 8 Bedampfungsschritte mit TH-A durchgeführt, wodurch eine integrale Bedampfungszeit von 8 min erreicht wurde. Nach jedem Schritt wurden ein Übersichtsspektrum, so wie folgende Detailspektren aufgenommen: In3d, C1s, N1s und O1s. Zusätzlich wurde jeweils der Valenzbereich sowie die Sekundärelektronenkante mittels HeI-Strahlung vermessen. Die entsprechenden Spektren sind in Abbildung 9.1 a-f gezeigt. Alle Messungen wurden unter zusätzlicher

Beleuchtung mit der in Kapitel 4.5.6 beschriebenen UV-Lampe durchgeführt, um Aufladungseffekte zu vermeiden.

Da die NPB-Substratschicht nur eine Dicke von 10 nm aufwies, ist während der ersten sechs Bedampfungsschritte mit TH-A noch die In3d-Linie des ITO-Substrats zu sehen (siehe Abb. 9.1 a). Mit zunehmender TH-A-Bedeckung nimmt die Intensität dieser Linie ab. Somit wurde die TH-A-Dicke während des Grenzflächenexperiments aus der Intensitätsdämpfung der In3d-Linie gemäß Formel 4.2 bestimmt. Um für die Bedampfungsschritte sieben und acht, bei denen kein Indium mehr detektiert werden konnte, eine Schichtdicke anzugeben, musste eine durchschnittliche Depositionsrate ermittelt werden. Aus Depositionsrate und Bedampfungszeit ergab sich dann die entsprechende Schichtdicke. Hierzu wurde die Dämpfung der In3d-Linie logarithmisch über der integralen Bedampfungszeit aufgetragen. Dies ist in Abbildung 9.2 gezeigt. Die integrale Dampfzeit bezeichnet hierbei die bisherige Gesamtdauer der TH-A-Abscheidung beim jeweiligen Schritt. Es zeigt sich, dass die Intensitätsdämpfung zu Beginn des Grenzflächenexperiments deutlich schneller als gegen Ende verläuft. Das Dämpfungsverhalten lässt sich gut mit Hilfe zweier Geraden beschreiben. Wie Ausdruck 4.2 zu entnehmen ist, lässt sich aus der Steigung der Geraden die Depositionsrate bestimmen. Bis zu einer Dicke von rund 5 Å ergibt sich eine Rate von 52 Å/min. Bei weiterer Bedeckung beträgt die Depositionsrate nur noch 28 Å/min. Für das beobachtete Verhalten gibt es nun zwei mögliche Erklärungen: Es ist denkbar, dass der Haftungskoeffizient von TH-A auf NPB größer als auf sich selbst ist. Andererseits könnte eine Änderung im Wachstumsmodus auftreten. Im vorliegenden Fall würde dies ein Übergang von Schichtwachstum zu Inselwachstum bedeuten [33, 41].

Abbildung 9.1 ist zu entnehmen, dass mit zunehmender TH-A-Bedeckung die Intensität der O1s-Linie zunimmt. Die Emission bei 530,5 eV stammt hierbei noch vom ITO-Substrat und kann an dieser Stelle vernachlässigt werden. Weiterhin ist eine Verschiebung der O1s-Linien zu niedrigeren Bindungsenergien mit zunehmender TH-A Dicke zu beobachten. Die maximale Verschiebung beträgt 0,46 eV. Anders als das Element Sauerstoff, ist Stickstoff nicht nur in TH-A sondern auch in NPB enthalten. Daher ist im Laufe des Grenzflächenexperiments eine sukzessive Formänderung der N1s-Linie von der einfachen Form des NPB-Stickstoffs zu der zweikomponentigen Linie des TH-A-Stickstoffs zu beobachten (Abbildung 9.1 d). Um nun den Anteil der N1s-Linie von TH-A bzw. NPB zu extrahieren, wurden Differenzspektren angefertigt. Hierfür wurde zunächst der Untergrund der N1s-Spektren mittels der Methode nach Shirley [134] abgezogen. Im nächsten Schritt wurde das N1s-Spektrum von reinem NPB vom jeweiligen N1s-Spektrum des entsprechenden Bedampfungsschritts subtrahiert. Da die Bedeckung mit TH-A zu einer Intensitätsdämpfung der N1s-Emissionslinie von NPB führt, muss die Intensität des NPB-Spektrums vor Abzug passend skaliert werden. Auf diese Weise ließen sich die N1s-Spektren von TH-A gewinnen, welche im rechten Bild von Abbildung 9.1 d zu sehen sind. Um die entsprechenden Spektren von NPB zu bekommen, wurde analog vorgegangen. Als N1s-Spektrum von TH-A wurde die Emissionslinie des letzten Bedampfungsschritts gewählt. Die so erhaltenen Spektren sind im mittleren Bild von Abb. 9.1 d gezeigt. In beiden Fällen entspricht die Form der Differenzspektren der Form der Reinspektren des jeweiligen Materials, wodurch Reaktionen an der Grenzfläche ausgeschlossen werden können. Wie erwartet, ist bei den NPB-Spektren eine Dämpfung bzw. im Fall der TH-A Spektren eine Intensitätszunahme im Laufe des Grenzflächenexperiments zu beobachten. Des Weiteren kann bei den N1s-Spektren von NPB eine kleine Verschiebung der Emissionslinien zu

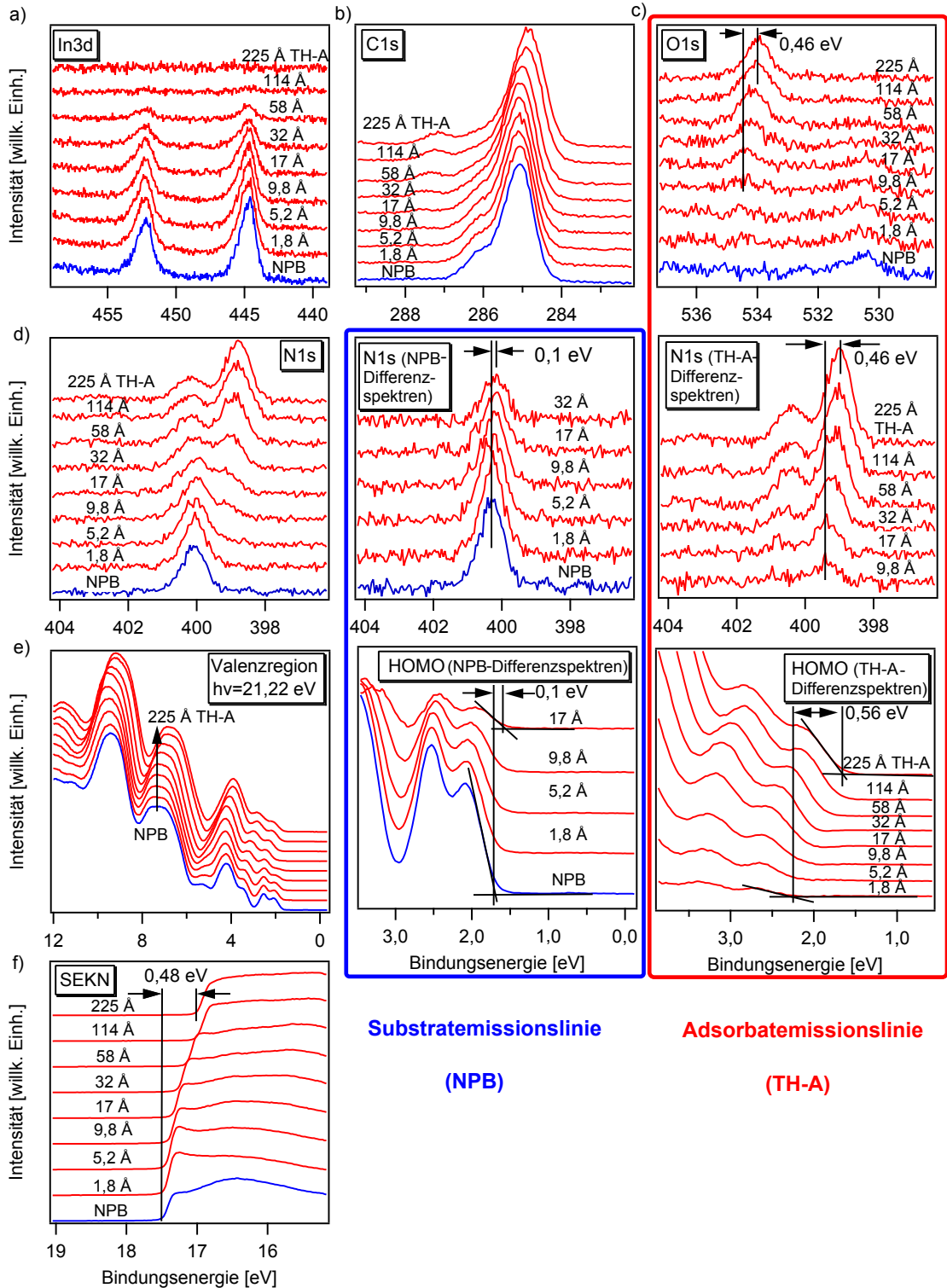


Abbildung 9.1: a)-d) Detailspektren der wichtigsten Emissionslinien während des sukzessiven Aufdampfens von TH-A auf NPB. In Abbildung d) sind zusätzlich noch N1s-Differenzspektren gebildet worden, die die Entwicklung der N1s-Linie von NPB bzw. TH-A getrennt zeigen. e) Valenzspektren während des Grenzflächenexperiments. Die Entwicklung des HOMOs beider Materialien ist mittels Differenzspektren einzeln dargestellt. f) Spektren der Sekundärelektronenkante während der Abscheidung von TH-A auf NPB. Die Substratemissionslinien sind mit einem blauen Kasten markiert, die Adsorbatemissionslinien entsprechend mit einem roten Kasten.

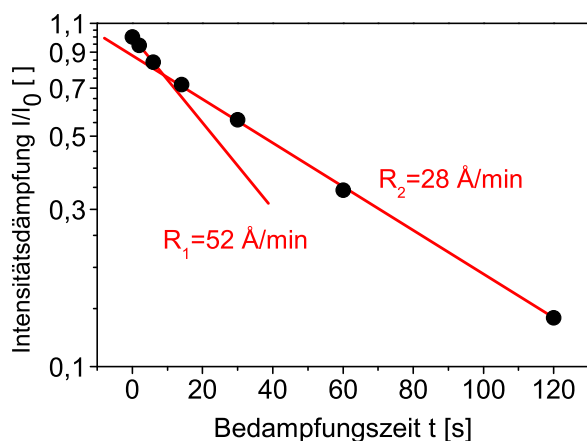


Abbildung 9.2: Intensitätsdämpfung der In3d-Linie in Abhängigkeit der integralen Bedampfungszeit. Nach den ersten drei Bedampfungsschritten ändert sich die Depositionsrates von 52 Å/min auf 28 Å/min.

niedrigeren Bindungsenergien beobachtet werden. Diese beträgt 0,1 eV. Auch im Fall der TH-A-N1s-Linien tritt eine Verschiebung von jedoch 0,46 eV zu kleineren Bindungsenergien auf. Da Kohlenstoff Hauptbestandteil sowohl von Substrat- wie auch Adsorbatmaterial ist und die Reinspektren beider Materialien zu ähnlich sind, können hier keine Differenzspektren gebildet werden. Wie im Fall der N1s- und der C1s-Spektren enthalten die in Abbildung 9.1 e gezeigten Valenzspektren der Bedampfungsschritte 1 bis 5 Anteile von NPB und TH-A. Um die Entwicklung der Valenzspektren beider Materialien voneinander zu trennen, wurden ebenfalls Differenzspektren gebildet. Diese sind im mittleren und rechten Bild in Abb. 9.1 e gezeigt. Auch hier ist eine kleine Verschiebung der Substratvalenzspektren und eine deutlich größere Verschiebung der Adsorbatvalenzspektren zu kleineren Bindungsenergien zu beobachten. Die energetische HOMO-Position der letzten beiden Spektren ändert sich nicht mehr. Somit kann hieraus die Position des Fermi-niveaus in TH-A abgelesen werden. Es ergibt sich ein Wert von 1,66 eV. Des Weiteren ändert sich die Position der Sekundärelektronenkante mit zunehmender Bedeckung. Es ist eine Verschiebung zu niedrigeren Bindungsenergien zu beobachten. Die energetischen Positionen aller an dieser Stelle beschriebenen Emissionslinien sind in Abbildung 9.3 a in Abhängigkeit der TH-A-Dicke gezeigt. Die Darstellung ist so konzipiert, dass eine Überlagerung der energetischen Verläufe auftritt. Im Fall der Detailspektren wurde das Maximum der Emissionslinien und im Fall der Valenzspektren die HOMO-Einsatzkante bestimmt.

Es ist zu erkennen, dass die energetischen Positionen der Substratemissionslinien (N1s und HOMO von NPB) parallel verlaufen. Die hierbei auftretende energetische Verschiebung der Emissionslinien von 0,1 eV entspricht damit einer Bandverbiegung in der NPB-Phase. Das Fermi-niveau bewegt sich von seiner, in der reinen NPB-Schicht gemessenen Position von 1,69 eV in Richtung des HOMOs. Die zu TH-A gehörenden Emissionslinien (O1s, N1s und HOMO von TH-A) zeigen ebenfalls eine parallele Verschiebung zu niedrigeren Bindungsenergien. Diese beträgt 0,56 eV und entspricht dem Potentialabfall in der Raumladungszone in NPB und in TH-A zusammen. Wird hiervon der Wert der Bandverbiegung in NPB abgezogen, beträgt die Bandverbiegung in TH-A 0,46 eV. Die Bandverbiegung in der Adsorbatphase ist deutlich stärker ausgeprägt als in der NPB-Substratphase. Diese Tatsache zeigt, dass die Dichte an umladbaren Energiezuständen von NPB deutlich größer als im Fall von TH-A ist. Diese Energiezustände beeinflussen stark den Prozess der Bandanpassung. Mit zunehmender TH-A Bedeckung bewegt sich das Fermi-Niveau von TH-A Richtung HOMO bis außerhalb der Raumladungszone ein Wert von 1,66 eV relativ zum HOMO bestimmt werden kann. Die energetische Verschiebung der Adsor-

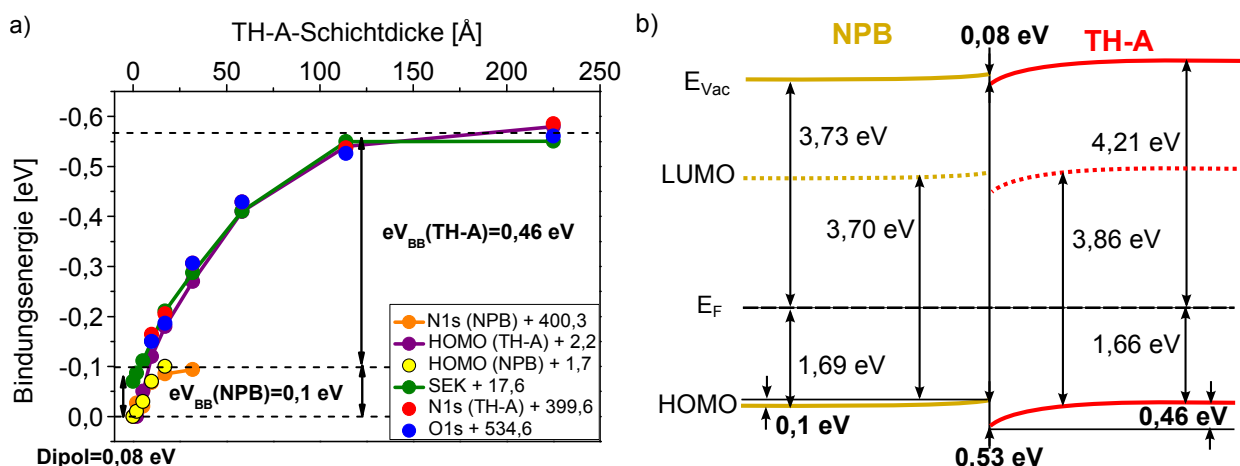


Abbildung 9.3: a) Energetische Positionen aller Emissionslinien während des sukzessiven Aufdampfens von TH-A auf NPB in Abhängigkeit der NPB-Schichtdicke. b) Aus a) resultierendes Banddiagramm der NPB|TH-A-Grenzfläche. Wichtige Zahlenwerte, wie der ermittelte Grenzflächendipol, die Lochinjektionsbarriere und die Bandverbiegung in beiden Phasen sind zur besseren Übersichtlichkeit fett gedruckt.

batemissionslinien ist geringer als die Verschiebung der Sekundärelektronenkante. Diese Energiedifferenz von 0,08 eV entspricht einem sehr kleinen Dipol. Damit wird bei der Kontaktbildung die Austrittsarbeitsdifferenz fast vollständig durch einen weiträumigen Ladungstransfer ausgeglichen, der sich in Form von Raumladungszonen äußert. Die beschriebenen Ergebnisse sind in Abbildung 9.3 b) in Form eines Banddiagramms der Grenzfläche NPB|TH-A zusammengefasst. Es zeigt sich, dass eine Lochinjektionsbarriere von 530 meV experimentell bestimmt werden konnte. Die im Banddiagramm angegebenen LUMO-Positionen wurden jeweils aus dem Ionisationspotential des Materials und der mittels Gleichung 3.2 bestimmten Photoemissionslücke ermittelt und sollen nur eine grobe Orientierung bieten.

9.2 Die Grenzfläche NPB|TH-B

Im nächsten Schritt wurde mittels eines Grenzflächenexperiments die Kontaktbildung zwischen NPB und dem anderen Isomer, also TH-B, untersucht. Die Präparation der Grenzfläche erfolgte analog. Die NPB-Schicht wurde bei einem Strom von 0,53 A und einer Spannung von 3,4 V abgeschieden. Die Referenztemperatur der Quelle betrug 200 °C. Die Einstellungen führten zu einer Depositionsrate von 14,6 Å/min. Bei 5,5 minütiger Bedampfung konnte die gewünschte Schichtdicke von 10 nm (im vorliegenden Fall 10,3 nm) erreicht werden. Für die Adsorbatabscheidung wurde die TH-B-Quelle bei einer Spannung von 3,4 V und einem Strom von 0,54 A betrieben. Dies ergab eine Quellentemperatur von 208 °C. Wie im Fall der NPB|TH-A-Grenzfläche betrug die Dauer des ersten Bedampfungsschritts 2 Sekunden und wurde bei jedem Schritt verdoppelt. Auch hier wurden 8 TH-B-Bedampfungsschritte durchgeführt. Alle Photoemissionsmessungen wurden unter zusätzlicher Beleuchtung mit der UV-Lampe durchgeführt. Die bei jedem Bedampfungsschritt aufgenommenen Detailspektren der In3d-, C1s-, O1s- und der N1s-Emissionssinien sowie die Valenzspektren und die Spektren des Sekundärelektronenkante sind in Abbildung 9.4 gezeigt.

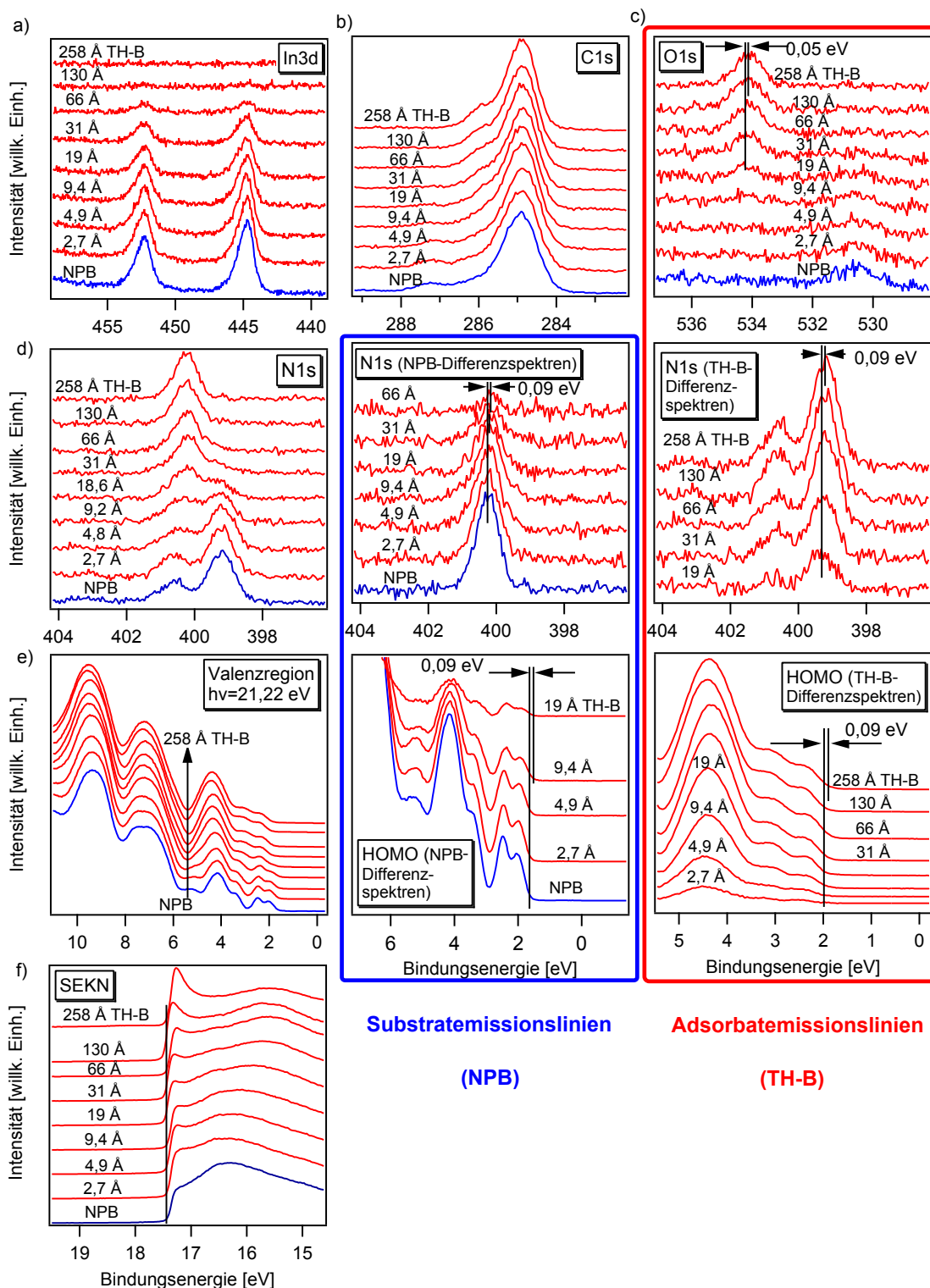


Abbildung 9.4: a)-d) Detailspektren der wichtigsten Emissionslinien während der sukzessiven Abscheidung von TH-B auf NPB. In Abbildung d) sind zusätzlich noch N1s-Differenzspektren gebildet worden, die die Entwicklung der N1s-Linie von NPB bzw. TH-B getrennt zeigen. e) Valenzspektren während des Grenzflächenexperiments. Die Entwicklung des HOMOs beider Materialien mittels Differenzspektren ist einzeln dargestellt. f) Spektren der Sekundärelektronenkante während des Grenzflächenexperiments.

Die Ermittlung der TH-B-Depositionsrates erfolgt ebenfalls aus der Dämpfung der In3d-Linie. Der Verlauf der Intensitätsdämpfung während der TH-B-Abscheidung ist in Abbildung 9.5 dargestellt. Der Logarithmus der normierten Intensität der In3d-Linie verändert sich linear mit der Zeit. Dies zeigt, dass keine Änderung des Wachstumsmodus bzw. des Haftkoeffizienten zwischen NPB und TH-B sowie zwischen TH-B-Molekülen auftritt. Aus der Steigung der Ausgleichsgeraden lässt sich eine Depositionsrates von 32 Å/min bestimmen. Mit Hilfe dieser Rate konnten die Dicken der letzten beiden TH-B-Schichten über die Verdampfungszeit abgeschätzt werden.

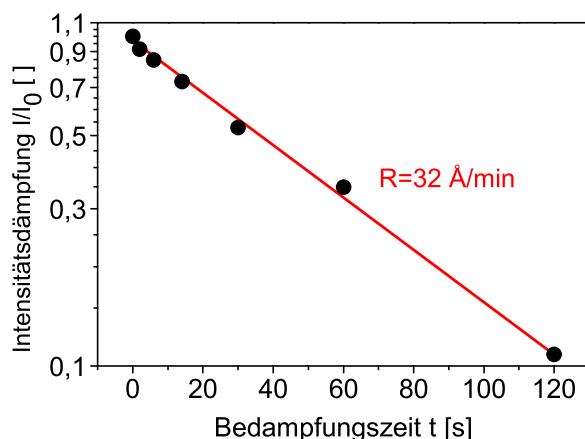


Abbildung 9.5: Intensitätsdämpfung der In3d-Linie in Abhängigkeit der integralen Verdampfungszeit bei Abscheidung von TH-B auf NPB.

Bei Betrachtung der in Abbildung 9.4 gezeigten Detailspektren ist mit zunehmender TH-B-Bedeckung eine Intensitätszunahme der O1s-Linie bzw. ein Übergang zwischen der Form der N1s- bzw. Valenzspektren von NPB zur Form der entsprechenden Spektren von TH-B zu beobachten. Um die energetischen Verläufe von Substrat- und Adsorbatemissionslinien im Laufe des Grenzflächenexperiments betrachten zu können, wurden - wie in Abschnitt 9.1 beschrieben - Differenzspektren der N1s-Emissionslinie und der Valenzspektren gebildet. Diese sind jeweils im mittleren bzw. rechten Teil von Abb. 9.4 d bzw. e gezeigt. Da die Differenzspektren keine Formunterschiede zu den Reinspektren der beiden Materialien aufweisen und keine zusätzlichen Komponenten auftreten, handelt es sich bei den Spektren der Verdampfungschritte 2 bis 5 jeweils um eine lineare Superposition der Spektren von NPB und TH-B. Somit können Reaktionen der beiden Materialien an der Grenzfläche ausgeschlossen werden. Im Fall der von NPB stammenden Emissionslinien (N1s-Differenzspektren, Valenzdifferenzspektren) ist mit zunehmender TH-B Dicke eine Verschiebung der Spektren von maximal $0,09 \text{ eV}$ zu kleineren Bindungsenergien zu erkennen. Diese Substratmissionslinien sind zur besseren Verdeutlichung mit einem blauen Kasten in Abb. 9.4 markiert. Die entsprechenden Adsorbatemissionslinien (O1s, TH-B-Differenzspektren der N1s-Linie und des Valenzbereichs) sind mit einem roten Kasten gekennzeichnet. Auch hier ist in allen drei Fällen eine Verschiebung der Linien zu kleineren Bindungsenergien von $0,05 \text{ eV}$ bzw. $0,09 \text{ eV}$ im Laufe des Grenzflächenexperiments zu beobachten. Die Bindungsenergien der einzelnen Emissionslinien sowie die Energiewerte der Sekundärelektronenkante sind in Abhängigkeit der TH-B-Schichtdicke in Abbildung 9.6 zusammengefasst. Die parallele Verschiebung der NPB-Emissionslinien von $0,09 \text{ eV}$ entspricht einer Bandverbiegung in dieser Phase. In Richtung der Grenzfläche betrachtet bewegt sich das Fermi-niveau von seinem ursprünglichen Wert von $1,64 \text{ eV}$ zum NPB-HOMO hin. Die Emissionslinien von TH-B zeigen die gleiche energetische Verschiebung wie die NPB Substratlinien. Damit liegt in TH-B ein Flachbandfall vor. Es lässt

sich eine Fermi-niveauposition von 1,89 eV in TH-B bestimmen. Aus den Differenzspektren der Valenzemissionen lässt sich eine Lochinjektionsbarriere von 0,34 eV ermitteln. Die Sekundärelektronenkanten weisen keine energetische Verschiebung während der TH-B Bedampfung auf. Somit ist die Verschiebung der Adsorbatemissionslinien größer als die der Sekundärelektronenkante. Ein sehr kleiner Dipol von 0,09 eV bildet sich an der Grenzfläche aus. Die entsprechenden Informationen sind in Abbildung 9.6 b anhand eines Banddiagramms zusammengefasst. Die hierbei eingezeichneten Energielücken entsprechen den über Gleichung 3.2 aus den optischen Lücken ermittelten Photoemissionslücken.

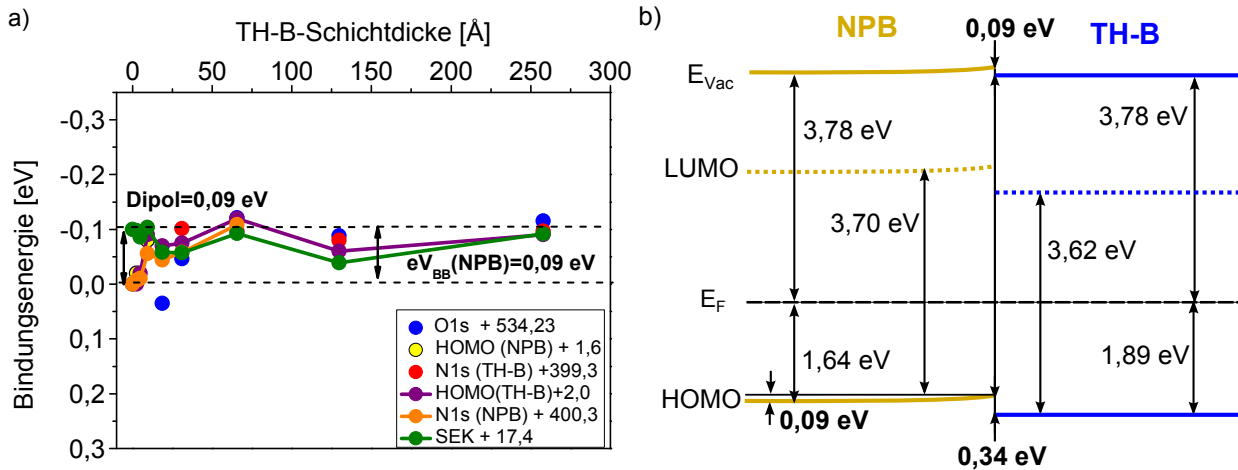


Abbildung 9.6: a) Energetische Positionen aller Emissionslinien während der sukzessiven Abscheidung von TH-B auf NPB in Abhängigkeit der NPB-Schichtdicke. b) Aus a) resultierendes Banddiagramm der NPB|TH-B-Grenzfläche.

9.3 Die Grenzfläche TH-A|ETM

Nachdem in den vorangegangenen beiden Abschnitten die Grenzflächen zwischen Lochtransportschicht und Emissionsschicht untersucht wurden, befasst sich dieser Abschnitt mit der energetischen Anpassung an der TH-A|ETM Grenzfläche. Hierzu wurde auf ein Ar^+ -ionengeätztes ITO-Substrat zunächst eine 9,3 nm dicke TH-A-Schicht aufgebracht. In einem Vorversuch wurde die minimale Schichtdicke bestimmt, ab der die intrinsischen Eigenschaften von TH-A auf Ar^+ -ionengeätztem ITO gemessen werden konnten. Die entsprechende Dicke betrug 9 nm. Zur Präparation der TH-A-Schicht wurde die Verdampfungsquelle auf einen Strom von 0,55 A und eine Spannung von 3,9 V eingestellt. Hierbei wurde eine Referenztemperatur der Quelle von 225 °C erreicht. Die Bedampfungszeit betrug 6 Minuten. Die sequenzielle Abscheidung von ETM erfolgte bei einem Quellenstrom von 0,55 A und einer Spannung von 4,3 V. Es ergab sich eine Referenztemperatur von 239 °C. Analog zu den vorangegangenen Grenzflächenexperimenten betrug die Dauer des ersten Bedampfungsschritts mit ETM 2 Sekunden und wurde bei jeder folgenden Abscheidung verdoppelt. Insgesamt wurden 10 Bedampfungsschritte durchgeführt. Nach jedem Schritt wurden ein Übersichtsspektrum sowie je Detailspektren der In3d-, C1s-, N1s- und O1s-Rumpfniveaumissionslinien aufgenommen. Zur Untersuchung des Valenzbereichs und der Sekundärelektronenkante wurde mit HeI-Strahlung angeregt. Die entsprechenden Spektren sind in Abbildung 9.7 gezeigt. Alle Messungen

wurden unter zusätzlicher UV-Beleuchtung durchgeführt, um Aufladungseffekten entgegen zu wirken.

Zur Untersuchung des Aufwuchsverhaltens von ETM auf TH-A wurden die Intensitätsdämpfung der In3d-Linie des ITO-Substrats logarithmisch in Abhängigkeit der ETM-Bedampfungszeit aufgetragen. Dies ist in Abbildung 9.8 zu sehen. Hierbei lassen sich wie bei der NPB|TH-A Grenzfläche zwei Bereiche identifizieren. Bis zu einer integralen Bedampfungszeit von 14 sec ist eine deutlich stärkere Intensitätsdämpfung als bei den darauffolgenden Schritten zu beobachten. Dies ist ein Indiz entweder für einen Wechsel im Wachstumsverhalten von Schicht- auf Inselwachstum oder aber für Unterschiede im Haftkoeffizienten von ETM auf TH-A bzw. von TH-A auf sich selbst. Anfänglich lässt sich eine Depositionsrate von ETM von $21,5 \text{ Å/min}$ bestimmen, die dann auf $12,5 \text{ Å/min}$ absinkt. Bis zu Schicht 7 wurden die in Abbildung 9.7 angegebenen Schichtdicken aus der In3d-Dämpfung ermittelt. Im Fall der übrigen drei Schichten wurde die Dicke aus Dampftrate und Bedampfungszeit bestimmt.

Mit zunehmender ETM-Bedeckung ist zu erkennen, dass die Intensität der O1s-Linien, die zur TH-A Substratschicht gehört, abnimmt. Des Weiteren kann eine Verschiebung von 150 meV zu kleineren Bindungsenergien beobachtet werden. Das Element Stickstoff ist wiederum sowohl im Substratmaterial TH-A wie auch im Adsorbatmaterial ETM enthalten. Aus diesem Grund ist während des Grenzflächenexperiments eine sukzessive Formänderung der N1s-Linie zu beobachten: Die hochenergetische zweite Komponente in der TH-A-Emissionslinie des Stickstoffs verschwindet mit zunehmender ETM-Bedeckung bis nur noch die einkomponentige Form der ETM-N1s-Emissionslinie zu sehen ist. Um die Entwicklung der N1s-Linien von TH-A und ETM zu trennen, wurden erneut Differenzspektren gebildet, die im mittleren und rechten Bild von Abbildung 9.7 d gezeigt sind. In beiden Fällen führt die Differenzspektrenbildung zur Form der entsprechenden Reinspektren, wodurch eine Grenzflächenreaktion zwischen TH-A und ETM ausgeschlossen werden kann. Wie erwartet kann bei den TH-A-Spektren eine Intensitätsdämpfung und bei den ETM-Spektren eine Intensitätszunahme verzeichnet werden. Zusätzlich lässt sich im Fall der N1s-Spektren von TH-A eine Verschiebung der Emissionslinien zu größeren Bindungsenergien beobachten. Diese beträgt 100 meV. Auch die zu ETM gehörenden N1s-Differenzspektren bewegen sich mit zunehmender ETM-Bedeckung zu höheren Bindungsenergien. Hierbei tritt eine Verschiebung von 250 meV auf. Wie im Fall der TH-A-Differenzspektren ist auch in den entsprechenden HOMO-Differenzspektren eine Intensitätsdämpfung und eine Verschiebung zu größeren Bindungsenergien zu beobachten. Diese liegt mit 200 meV im Bereich der Verschiebung der übrigen TH-A-Linien. Anders sieht es bei den HOMO-Differenzspektren von ETM aus: Hier ist mit 450 meV eine deutlich stärkere Verschiebung als im Fall der entsprechenden Rumpfniveaumissionslinien zu beobachten. Um dieses Verhalten verstehen zu können, sind in Abbildung 9.9 a die energetischen Verschiebungen aller Emissionslinien in Abhängigkeit der ETM-Bedeckung dargestellt. Die Verschiebung der TH-A-Linien (O1s und N1s- bzw. HOMO-Differenzspektren) zeigt eine Bandverbiegung von 200 meV nach unten in TH-A an. Damit ändert sich die HOMO-Position von ihrem ursprünglichen Wert vom 1,69 eV in reinem TH-A zu einem Wert von 1,89 eV direkt an der Grenzfläche. Die ETM-Linien N1s und HOMO zeigen im Bereich dünner ETM-Bedeckungen zunächst einen parallelen Verlauf zueinander. Ab einer ETM-Dicke von 104 Å ändert sich die energetische Position der N1s-Linie nicht mehr, die HOMO-Position zeigt dagegen weiterhin eine Verschiebung zu höheren Bindungsenergi-

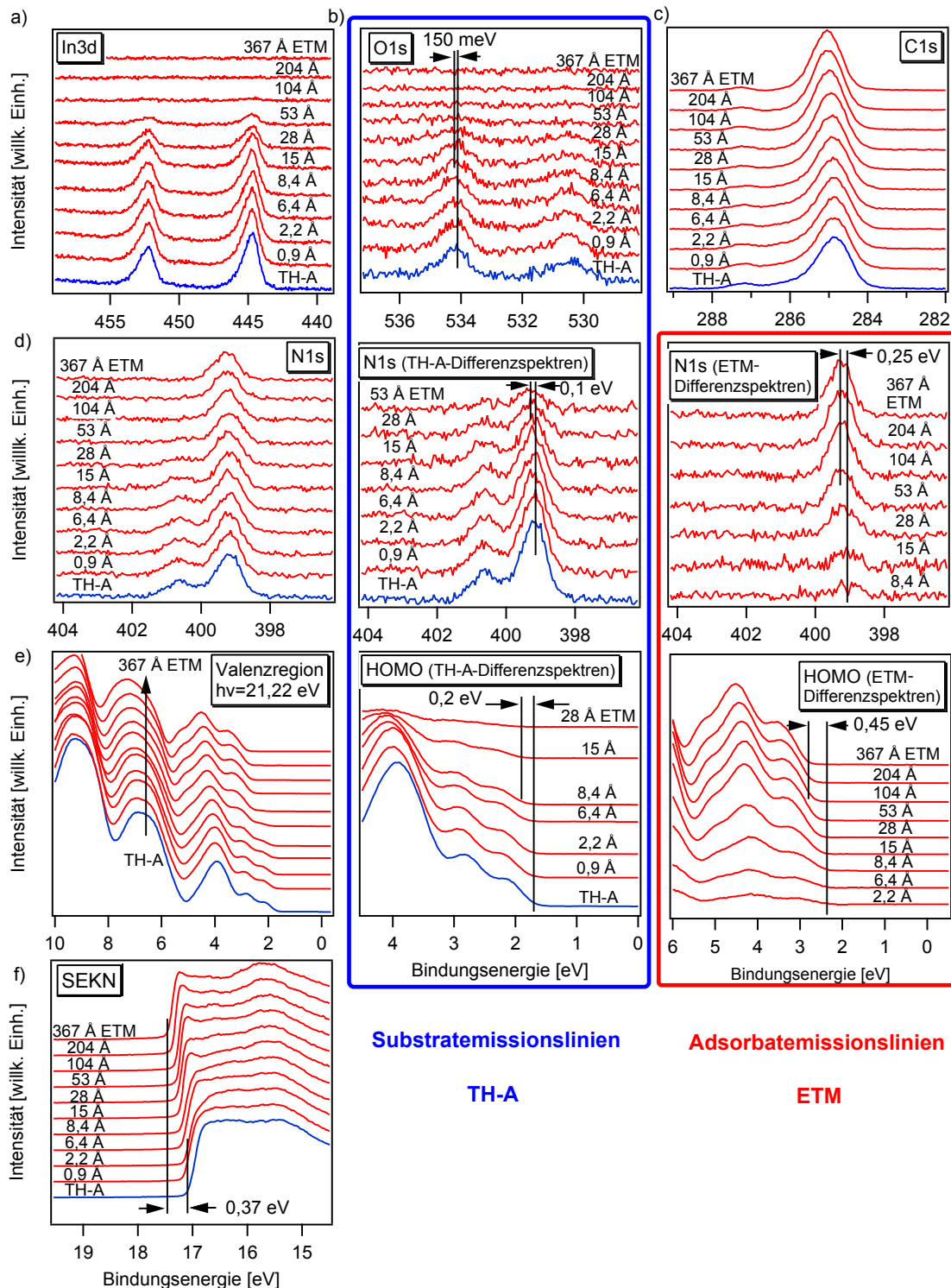


Abbildung 9.7: a)-d) Detailspektren der wichtigsten Emissionslinien während der sukzessiven Abscheidung von ETM auf TH-A. In Abbildung d) sind zusätzlich noch N1s-Differenzspektren gebildet worden, die die Entwicklung der N1s-Linie von TH-A bzw. ETM getrennt zeigen. e) Valenzspektren und Sekundärelektronenkante während des Grenzflächenexperimentes. Die Entwicklung des HOMOs beider Materialien ist mittels Differenzspektren einzeln dargestellt. f) Spektren der Sekundärelektronenkante während des Aufdampfens von ETM.

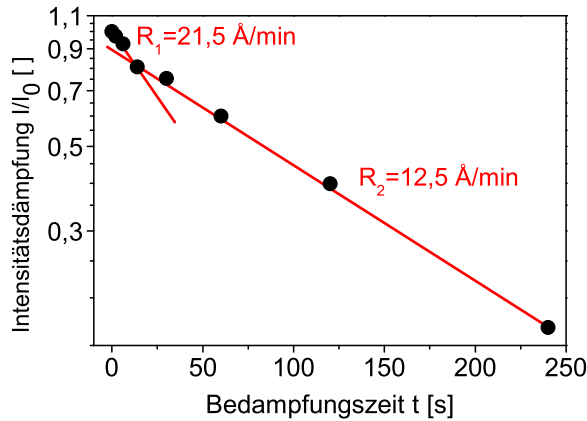


Abbildung 9.8: Intensitätsdämpfung der In3d-Linie in Abhängigkeit der integralen Bedampfungszeit bei Abscheidung von ETM auf TH-A.

en. Auch im Fall der ebenfalls mit HeI-Strahlung gemessenen Sekundärelektronenkanten ist kein Sättigungsverhalten der energetischen Position zu beobachten. Stattdessen zeigen HOMO und Sekundärelektronenkante im Fall der letzten drei Bedampfungsschritte eine parallele Verschiebung. Diese zusätzliche Verschiebung lässt sich auf Aufladungseffekte zurückführen, wie sie in Kapitel 4.5.6 besprochen wurden. Da der Wirkungsquerschnitt für die Anregung eines Photoelektrons im Fall der UP-Messungen deutlich größer als im Fall der XP-Messungen ist, sind bei den untersuchten Schichtdicken die Rumpfniveauspektren noch nicht von Aufladungseffekten betroffen. Hierbei ist zu bedenken, dass das Grenzflächenexperiment mit zusätzlicher UV-Beleuchtung durchgeführt wurde, die offensichtlich nur in der Lage war, die Probenaufladung zu reduzieren, nicht jedoch gänzlich zu unterbinden. Da die N1s-Spektren von ETM jedoch ein Sättigungsverhalten hinsichtlich ihrer Bindungsenergie zeigen, können die Sekundärelektronenkantenpositionen und die HOMO-Positionen ohne Aufladungseffekte extrapoliert werden. Der entsprechende Verlauf ist mit Punktlinien dargestellt. Abzüglich der Bandverbiegung in TH-A ergibt sich ein Spannungsabfall von 160 meV in der Raumladungszone von ETM. Die HOMO-Position von ETM außerhalb der Raumladungszone liegt bei 2,66 eV. Da die Sekundärelektronenkante eine schwächere Verschiebung als die ETM-Linien aufweist, zeigt dies die Ausbildung eines kleinen Grenzflächendipols von 120 meV an.

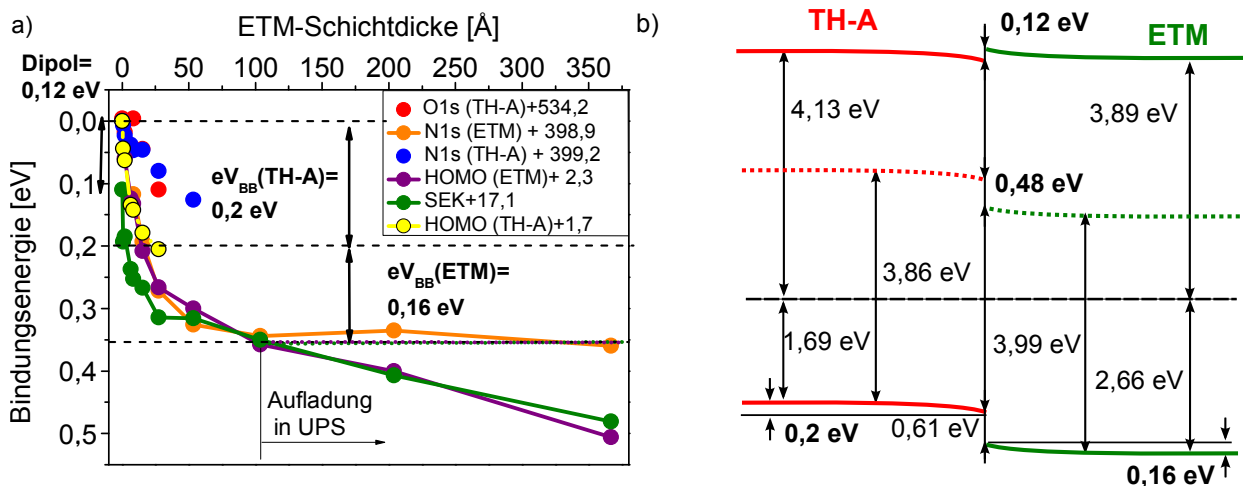


Abbildung 9.9: a) Energetische Positionen aller Emissionslinien während der sukzessiven Abscheidung von ETM auf TH-A in Abhängigkeit der ETM-Schichtdicke. b) Aus a) resultierendes Banddiagramm der TH-A|ETM-Grenzfläche.

Die gesamten Informationen über die energetische Situation an der TH-A|ETM-Grenzfläche sind in Abbildung 9.9 b in Form eines Banddiagramms zusammengefasst. Die hierbei verwendete ETM-Energielücke wurde über Gleichung 3.2 aus der optischen Lücke von 3,3 eV ermittelt. Es errechnet sich eine Elektroneninjektionsbarriere von 0,48 eV.

9.4 Die Grenzfläche TH-B|ETM

Zur Untersuchung der Grenzflächenanpassung zwischen TH-B und ETM wurde eine 10 nm dicke TH-B-Schicht auf ein Ar⁺-ionengeätztes ITO-Substrat aufgebracht. Ein Vor-experiment hat gezeigt, dass ab einer TH-B-Dicke von 7 nm die intrinsischen Eigenschaften von TH-B gemessen werden können. Zur Präparation der TH-B-Schicht wurde die Dampfquelle bei einem Strom von 0,53 A und einer Spannung von 3,4 V betrieben. Dabei betrug die Referenztemperatur der Quelle 204 °C und die Depositionsrate 15,5 Å/min. Um die gewünschte Schichtdicke zu erreichen wurde 6 min und 26 sec aufgedampft. In 10 Schritten wurde ETM schrittweise auf TH-B aufgebracht, wobei analog zu den vorhergehenden Grenzflächenexperimenten die Aufdampfzeit bei jedem Schritt verdoppelt wurde. Die Aufdampfzeit des ersten Schritts betrug 2 s. Die Einstellungen der ETM-Quelle (4,4 V und 0,56 A) führten zu einer Referenztemperatur von 250 °C. Nach jedem Bedampfungsschritt wurden Photoemissionsmessungen durchgeführt. Hierbei wurden jeweils ein Übersichtsspektrum und Detailspektren (O1s, In3d, N1s, C1s) mit XPS und der Valenzbereich sowie die Sekundärelektronenkante mit UPS aufgenommen. Wie in den vorangegangenen Messungen wurden zur Eliminierung bzw. wenigstens Reduzierung von Aufladungseffekten alle Messungen unter zusätzlicher UV-Beleuchtung durchgeführt. Die entsprechenden Spektren sind in Abbildung 9.10 gezeigt.

Um Aussagen über die Aufwachsrate und den Aufwachsmodus von ETM auf TH-B treffen zu können, ist in Abbildung 9.11 die Intensitätsdämpfung der In3d-Linie des ITO-Substrats logarithmisch über der ETM-Aufdampfzeit aufgetragen. Wie im Fall der TH-A|ETM-Grenzfläche lassen sich zwei Bereiche identifizieren. Bis zum dritten Bedampfungsschritt ist eine deutlich stärkere Intensitätsabnahme der In3d-Linie zu beobachten als im Fall der darauffolgenden Schritte. Somit lässt sich entweder auf einen Wechsel des Wachstumsmodus oder Unterschiede im Haftungsverhalten von ETM auf TH-B bzw. auf sich selbst schließen. Die anfängliche Depositionsrate betrug 38 Å/min und reduzierte sich dann ab einer ETM-Dicke von 11 Å auf einen Wert von 20 Å/min. Die Intensitätsdämpfung des jeweiligen Präparationsschritts wurde zur Bestimmung der Schichtdicke verwendet. Im Fall der vier letzten Schichten, bei denen keine Indium-Linie mehr zu sehen ist, wurde die Schichtdicke über Aufdampfzeit und Aufdampfrate ermittelt.

Wie im Fall der TH-A|ETM-Grenzfläche ist mit zunehmender ETM-Bedeckung eine Intensitätsabnahme der O1s-Linie sowie eine Formänderung der N1s-Linie sowie des Valenzspektrums zu beobachten. Aus diesem Grund sind in Abbildung 9.10 d und e die Differenzspektren der N1s-Linie und des Valenzbereichs gezeigt. Bei Betrachtung der zu TH-B gehörenden Emissionslinien (O1s, N1s- und HOMO-Differenzspektren) ist eine leichte Verschiebung der Linien um 0,1 eV zu kleineren Bindungsenergie zu beobachten. Auch die HOMO-Position von ETM verschiebt sich bis zu einer Schichtdicke von 156 Å zu niedrigeren Bindungsenergien, bewegt sich allerdings bei weiterer ETM-Abscheidung zu höheren Bindungsenergien und damit in die entgegengesetzte Richtung. Ein solches

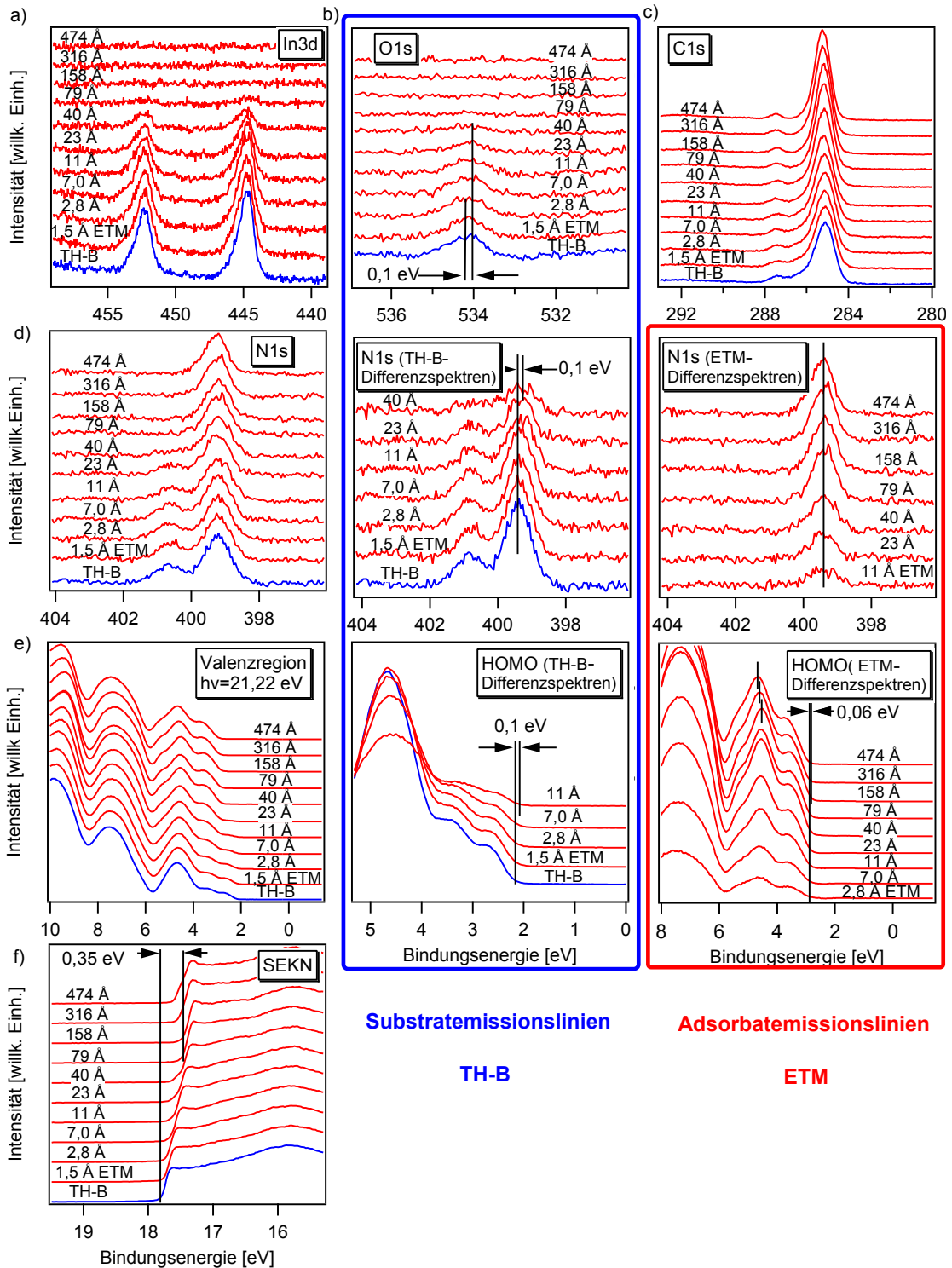


Abbildung 9.10: a)-d) Detailspektren der wichtigsten Emissionslinien während der sukzessiven Abscheidung von ETM auf TH-B. In Abbildung d) sind zusätzlich noch N1s-Differenzspektren gebildet worden, die die Entwicklung der N1s-Linie von TH-B bzw. ETM getrennt zeigen. e) Valenzspektren während des Grenzflächenexperiments. Die Entwicklung des HOMOs beider Materialien ist mittels Differenzspektren einzeln dargestellt. f) Spektren der Sekundärelektronenkante.

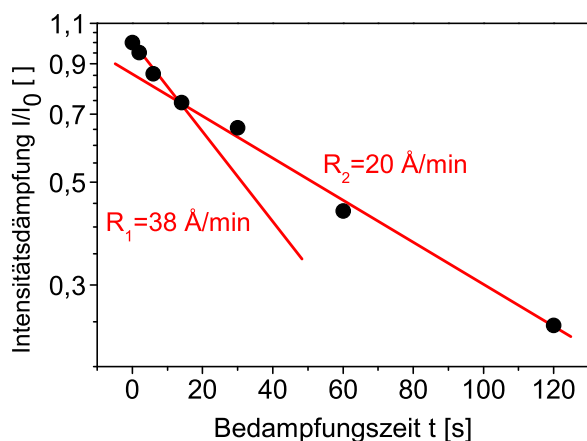


Abbildung 9.11: Intensitätsdämpfung der In3d-Linie in Abhängigkeit der integralen Bedampfungszeit bei Abscheidung von ETM auf TH-B.

Verhalten lässt sich auch im Fall der Sekundärelektronenkanten beobachten. Um nun diese Tatsache interpretieren zu können und die entsprechende Potentialabfälle in den beiden Schichten bzw. direkt an der Grenzfläche bestimmen zu können, sind in Abbildung 9.12 a die energetischen Verschiebungen aller ausgewerteten Emissionslinien in Abhängigkeit der ETM-Schichtdicke dargestellt. Die parallele Verschiebung aller zu TH-B gehörenden Emissionslinien um 0,1 eV zeigt die Ausbildung einer sehr schwachen Bandverbiegung in TH-B an. Hierbei verschiebt sich die HOMO-Position von ETM von ihrem ursprünglichen Wert im Volumen von 2,18 eV zu einem Wert von 2,08 eV direkt an der Grenzfläche. Die ETM-Linien verlaufen parallel zu den TH-B-Linien, wobei schon ab einer Schichtdicke von 40 Å konstante Bindungsenergien bestimmt wurden. Damit liegt in der ETM-Phase ein Flachbandfall vor. Die HOMO-Position von ETM beträgt 2,81 eV. Die entgegengesetzte Verschiebung der ETM-Valenzspektren zu höheren Bindungsenergien im Fall der letzten drei Aufdampfschritte sowie die entsprechende Rückverschiebung des N1s-Spektrums im letzten Aufdampfschritt gehen auf Aufladungseffekte der Probe zurück. Wären die Messungen ohne zusätzliche UV-Beleuchtung durchgeführt worden, so wären die Aufladungseffekte schon bei deutlich geringeren ETM-Schichtdicken aufgetreten. Es wäre wahrscheinlich nicht mehr möglich gewesen zwischen energetischer Verschiebung infolge eines Potentialabfalls in der Raumladungszone und Veränderung der Bindungsenergieposition in Folge von Aufladung unterscheiden können. Die Sekundärelektronenkante zeigt eine stärkere Verschiebung als die ETM- bzw. die TH-B Emissionslinien. Damit führt die Abscheidung von ETM auf TH-B zur Ausbildung eines Grenzflächendipols von 250 meV.

Die energetische Situation an der TH-B|ETM-Grenzfläche ist in Abbildung 9.12 b in Form eines Banddiagramms dargestellt. Auch hier sind die berechneten Photoemissionslücken zur Bestimmung der LUMO-Lagen verwendet worden. Es ergibt sich eine Elektroneninjektionsbarriere von 0,36 eV.

9.5 Résumé

In diesem Kapitel wurde die Kontaktbildung an den TH-A- bzw. den TH-B-Grenzfläche mittels Photoelektronenspektroskopie an Modellgrenzflächen untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 9.13 in Form von Banddiagrammen beider OLEDs zusammengefasst.

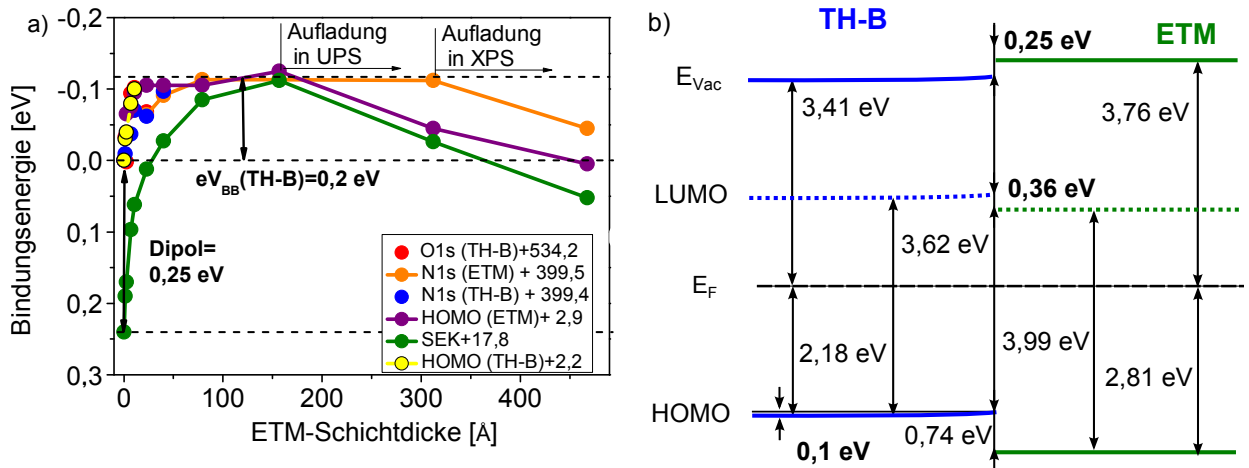


Abbildung 9.12: a) Energetische Positionen aller Emissionslinien während des sukzessiven Aufdampfens von ETM auf TH-B in Abhängigkeit der ETM-Schichtdicke. b) Aus a) resultierendes Banddiagramm der TH-B|ETM-Grenzfläche.

Zunächst soll das Banddiagramm des TH-A-Bauteils näher betrachtet werden. Hintergrund hierbei sind die Erkenntnisse des vorangegangenen Kapitels. Der Verlauf des Steigungskoeffizienten α und des Krümmungsexponenten β der TH-A-Schicht konnte nur durch ein zusätzliches Grenzflächenfeld von $F_{if} = +4,5 \cdot 10^7 \text{ V/m}$ konsistent mit einem Parametersatz beschrieben werden. Ziel der in diesem Kapitel gezeigten Grenzflächenuntersuchungen war es daher zu prüfen, ob ein solches Grenzflächenfeld in Form eines Dipols oder einer Bandverbiegung in TH-A vorliegt. An beiden TH-A-Grenzflächen sind nur kleine Dipole ausgebildet, wobei an den entsprechenden TH-B-Grenzflächen gleich große oder sogar größere Dipole bestimmt wurden. Damit scheidet die Existenz von Dipolen als Ursache für die Einsatzspannungsverschiebung aus. Es konnte jedoch eine ausgeprägte Bandverbiegung in der TH-A-Phase gemessen werden: eine Bandverbiegung „nach unten“ an der elektroneninjizierenden ETM-Grenzfläche und eine Bandverbiegung „nach oben“ an der lochinjizierenden NPB-Grenzfläche. Wie Abbildung 8.12 des vorhergehenden Kapitels entnommen werden kann, entspricht nur der an der NPB-Grenzfläche gemessene Potentialabfall in der Raumladungszone einem positiven Grenzflächenfeld. Im Folgenden soll eine einfache Abschätzung der Feldstärke erfolgen. Das elektrische Feld entspricht der (negativen) ersten Ableitung des elektrischen Potentials nach dem Ort ($F(x) = -\varphi'(x)$). Das Standardmodell zur Beschreibung von Potentialverhältnissen in Raumladungszone ist das Schottky-Modell, das einen parabolischen Potentialverlauf und damit eine lineare Veränderung der elektrischen Feldstärke in der Raumladungszone annimmt [62, 135]. Mankel et al. entwickelten das sogenannte „distributed states model“ mit dem die experimentell bestimmten Potentialverhältnisse in organischen Adsorbatschichten deutlich besser beschrieben werden können [136]. Im Vergleich zum Schottky-Modell wird hierbei keine monoenergetische Zustandsdichteverteilung, sondern eine in der Energielücke des organischen Halbleiters verteilte Zustandsdichte angenommen, die damit zu einem exponentiellen Potentialverlauf führt. Im vorliegenden Fall soll jedoch ein mittleres Feld der Raumladungszone abgeschätzt werden, um einen Vergleich zu dem Wert des aufgeführten Grenzflächenfeldes zu ermöglichen. Die mittlere Feldstärke wird als Quotient von Potentialabfall in der Raumladungszone und räumlicher Ausdehnung der Raumladungszone ermittelt. Bei einer Bandverbiegung von 0,46 eV und einer Länge der Raumladungs-

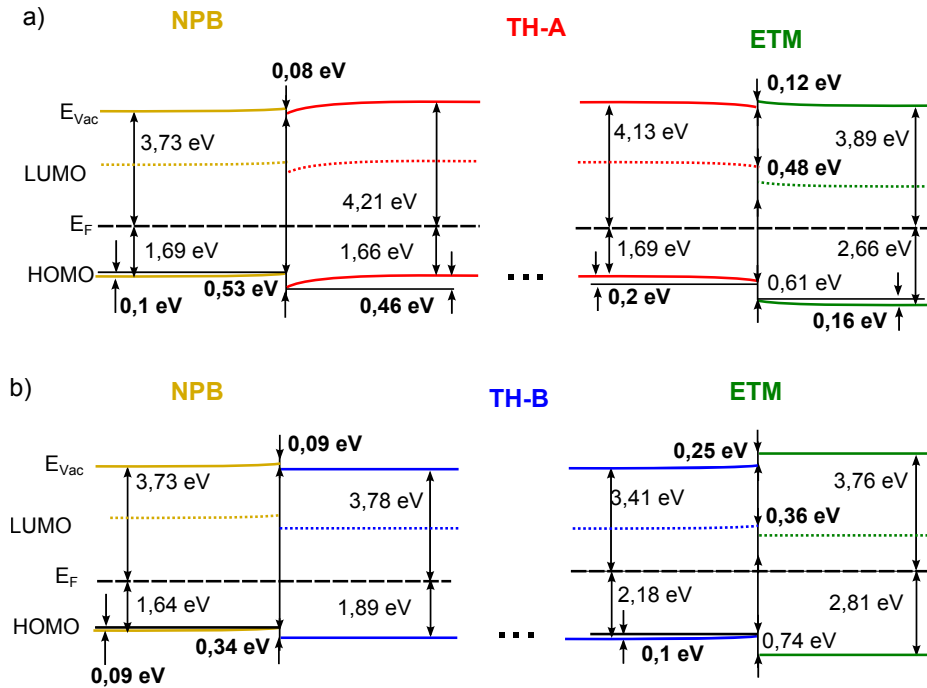


Abbildung 9.13: a) Banddiagramm der OLED, bei der die Einsatzspannungsverschiebung bei der TH-A Schichtdickenvariation beobachtet wurde. b) Banddiagramm der OLED, die das andere Isomer TH-B in der Emissionsschicht enthält.

zone von rund 10 nm ergibt sich ein Wert von $4,6 \cdot 10^7$ V/m. Dieser Wert stimmt sehr gut mit der Feldstärke des Grenzflächenfeldes überein, das zur Anpassung der experimentellen α - und β -Verläufe von TH-A nötig ist. Damit scheint die Ausbildung einer Raumladungszone einen zentralen Einfluss auf das Auftreten des schichtdickenabhängigen Einsatzspannungseffektes zu haben. Dies wird auch deutlich, wenn die Banddiagramme beider OLEDs miteinander verglichen werden. Bei dem Bauteil, bei dem die Einsatzspannungsverschiebung beobachtet werden kann, wurde ein „brückenförmiger“ Potentialverlauf mittels Photoemission bestimmt. Beim TH-B-Bauteil, bei dem keine Einsatzspannungsverschiebung auftritt, liegt dagegen ein quasi Flachbandfall vor (Bandverbiegungen bis 0,1 eV können quasi als Flachbandfall betrachtet werden).

Ein weiterer Blick soll sich im Folgenden auf die Dipole an den vier Grenzflächen richten. In drei der vier Fälle betragen sie nur rund 100 meV oder weniger und sind damit vernachlässigbar klein. Nur an der TH-B|ETM-Grenzfläche wird mit 250 meV ein etwas größerer Wert gemessen. Beim Vergleich mit Dipolen an beispielsweise Übergangsmetalloxid|Organik-Grenzflächen, die zum Teil 1 eV und mehr betragen, handelt es sich jedoch immer noch um einen sehr kleinen Dipol [41, 137]. Damit lässt sich sagen, dass die Kontaktverhältnisse an den untersuchten Grenzflächen (bis auf kleine Abweichungen) der Andersonregel folgen.

Auch wenn im vorangegangenen Kapitel 8 gezeigt wurde, dass alleinig das Vorhandensein einer großen Injektionsbarriere nicht wie Pfeiffer et al. angenommen haben, automatisch zu einer Einsatzspannungsverschiebung führt, so lassen sich dennoch Unterschiede in den Injektionsbarrieren an den TH-A- bzw. TH-B-Grenzflächen feststellen. So wird an der NPB|TH-A-Grenzfläche (Bauteil mit Einsatzspannungsverschiebung) eine um 200 meV größere Lochinjektionsbarriere verglichen zur Barriere an der NPB|TH-B-Grenzfläche ex-

perimentell bestimmt. Grund hierfür sind die verschiedenen Ionisationspotentiale der beiden Isomere TH-A und TH-B. Auch die Elektroneninjektionsbarriere von ETM in TH-A ist rund 120 meV größer als im Fall der TH-B|ETM-Grenzfläche. Hierbei muss jedoch beachtet werden, dass die Werte der Elektroneninjektionsbarrieren einer gewissen Unsicherheit unterliegen, da diese aus dem jeweiligen HOMO-HOMO-Versatz und den Photoemissionslücken bestimmt wurden. Die Photoemissionslücken wiederum wurden aus den optischen Lücken berechnet.

Damit lässt sich zusammenfassen, dass das Bauteil, bei dem die Spannungsverschiebung auftritt, einen „brückenförmigen“ Bandverlauf in der TH-A-Schicht und größere Injektionsbarrieren aufweist. Der Vergleich des jeweiligen Potentialabfalls und der Größe der Raumladungszone an den beiden TH-A-Grenzflächen mit der im vorangegangenen Kapitel bestimmten Größe des Grenzflächenfeldes mag drauf hindeuten, dass nur die Bandverbiegung an der NPB|TH-A-Grenzfläche für die Einsatzspannungsverschiebung in den TH-A-Bauteilen verantwortlich ist. Bei der Diskussion der Ursache für die Einsatzspannungsverschiebung an Hand der Banddiagramme in Abbildung 9.13 muss jedoch ein wichtiger Punkt beachtet werden. Bei den betrachteten Bauteilen handelt es sich um bipolare Bauteile. Damit stellt sich die Frage, ob nur die Kontaktsituation an einer der beiden TH-Grenzflächen oder doch an beiden Grenzflächen bestimmte Kriterien (wie das Auftreten einer Bandverbiegung) erfüllen muss, um den Verschiebungseffekt auszulösen. Weiterhin muss Rekombination beachtet werden und auch der Ort der Rekombinationszone in der TH-Schicht ist nicht bekannt. Aus diesem Grund wird im nächsten Kapitel eine weitere Bauteilvereinfachung der Modellbauteile hin zum hole-only-Bauteil vorgenommen.

10 Weitere Bauteilmodifikationen

In den beiden vorangegangenen Kapiteln hat sich gezeigt, dass die Bandverbiegung an der NPB|TH-A-Grenzfläche eine wichtige Rolle spielt, um die Einsatzspannungsverschiebung hervorzurufen. Auf Grund der bipolaren Natur der untersuchten OLEDs konnte jedoch nicht mit Sicherheit gesagt werden, ob nur die Bandverbiegung an der lochinjizierenden NPB|TH-A-Grenzfläche oder aber noch zusätzlich die energetische Situation an der elektroneninjizierenden TH-A|ETM-Grenzfläche die Einsatzspannungsverschiebung bedingt. Um dies zu überprüfen, befasst sich dieses Kapitel zunächst mit einer weiteren Bauteilmodifikation: von den bipolaren Standardbauteilen zu hole-only-Bauteilen.

10.1 Vom bipolaren zum hole-only-Bauteil

Ausgehend von dem in Abbildung 10.1 a nochmals gezeigten Aufbau der bipolaren Modellbauteile wurden hole-only-Bauteile hergestellt. Hierzu wurden die Elektroneninjektions- und die Elektronentransportschicht (ETM und Liq) durch eine weitere NPB-Schicht ersetzt. Die Dicke dieser zweiten NPB-Schicht betrug weiterhin 40 nm. Ziel dieser Schicht ist es, die direkte Elektroneninjektion von der Aluminiumkathode in die TH-A-Schicht zu verhindern. Auch bei diesen Bauteilen wurde die TH-A-Dicke von 10 nm auf 50 nm variiert und Strom-Spannungs-Kennlinien wurden aufgenommen. Sowohl der modifizierte Bauteilaufbau als auch die entsprechenden Kennlinien sind in Abbildung 10.1 dargestellt. Die monopolare Natur dieser Bauteile zeigte sich am Nichtvorhandensein von Lumineszenz im Betrieb.

In Abbildung 10.1 a ist deutlich zu erkennen, dass auch in den hole-only-Bauteilen eine Einsatzspannungsverschiebung im Fall der TH-A-Schichtdickenvariation auftritt. Diese ist mit 3,6 V bei einer Dickenänderung um 40 nm sogar noch größer als im Fall der bipolaren OLEDs. Hierbei betrug die Spannungsverschiebung 2,8 V bei gleicher Dickenvariation. Die Bauteilmodifikation führt allerdings zu Änderungen in der Steilheit der Kennlinien: im Fall der hole-only-Bauteile wurden deutlich flachere Kennlinien gemessen. Die Variation der TH-B-Dicke in entsprechenden hole-only-Bauteilen wirkt sich dagegen - wie im Fall der leuchtenden Bauteile auch - nicht auf die Einsatzspannung aus. Dies ist in Abbildung 10.1 b zu erkennen. Die Ergebnisse dieser Bauteilvereinfachung ermöglichen es somit, die Ursache der Einsatzspannungsverschiebung auf eine einzige Grenzfläche pro Bauteil zurückzuführen. Von besonderem Interesse ist damit nur noch die energetische Anpassung an der NPB|TH-Grenzfläche, an der die Lochinjektion in die entsprechende TH-Schicht stattfindet. Aspekte wie Rekombination in Folge einer zweiten injizierenden Grenzfläche müssen nicht mehr beachtet werden. Die Grenzflächenuntersuchungen des vorangegangenen Kapitels haben gezeigt, dass sich an der NPB|TH-A-Grenzfläche eine deutliche Bandverbiegung „nach oben“ sowie eine Injektionsbarriere von rund 0,5 eV ausbilden. Hierbei ist zu beachten, dass der Potentialabfall in der Raumladungszone sowie deren Ausdehnung einem mittleren elektrischen Grenzflächenfeld entspricht. Der Wert

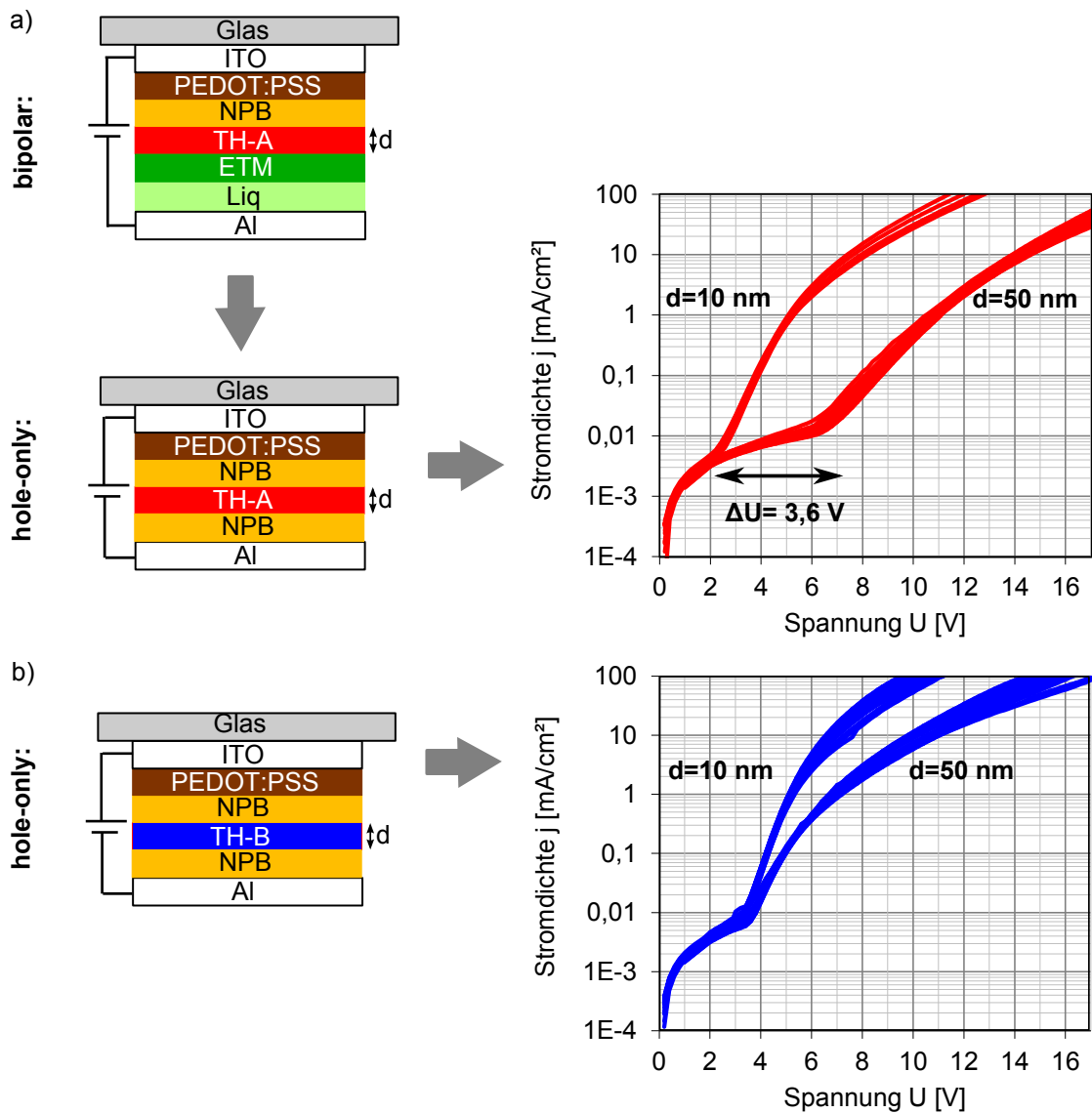


Abbildung 10.1: a) Bauteilmodifikation von der bipolaren Modell-OLED zum hole-only-Bauteil. Die IU-Kennlinien dieses monopolaren Bauteils zeigen auch bei Schichtdickenvariation der TH-A-Schicht eine Einsatzspannungsverschiebung. b) Die entsprechenden hole-only-Bauteile mit TH-B zeigen dagegen keine Veränderung der Einsatzspannung im Fall einer Schichtdickenvariation.

dieses Feldes stimmt sehr gut mit dem Grenzflächenfeld überein, das zur Anpassung der $\alpha(j)$ - und der $\beta(j)$ -Verläufe in der TH-A-Schicht der bipolaren Bauteile benötigt wurde (vgl. Kapitel 8). Im Fall der NPB|TH-B-Grenzfläche, d.h. bei dem Bauteil, bei dem keine Einsatzspannungsverschiebung auftritt, ist dagegen ein Flachbandfall und eine deutlich geringere Injektionsbarriere an der Grenzfläche gemessen worden. Damit bestätigt sich, dass die Ausbildung einer Raumladungszone mit einer Bandverbiegung „nach oben“ scheinbar ein nötiges Kriterium zum Auftreten der Einsatzspannungsverschiebung ist. Ob nun das Vorhandensein einer Injektionsbarriere ein weiteres Kriterium darstellt, kann an dieser Stelle nicht gesagt werden.

10.2 Austausch des Lochtransportmaterials

Im nächsten Schritt wurde eine weitere Bauteilmodifikation vorgenommen. Ausgehend von dem in Abbildung 10.1 a gezeigten hole-only-Modellbauteil wurden die NPB-Schichten durch das ursprünglich verwendete HTM-A ausgetauscht. Die Schichtabfolge und die entsprechenden Kennlinien bei einer TH-A-Schichtdickenvariation von 10 nm auf 50 nm sind in Abbildung 10.2 gezeigt. Es ist klar zu erkennen, dass auch in diesem Fall die Dickenänderung der TH-A-Schicht zu einer deutlichen Einsatzspannungsverschiebung von 3,8 V führt. Damit ist die Spannungsverschiebung sogar noch etwas größer als im Fall der hole-only-Bauteile mit NPB als Lochtransportschicht.

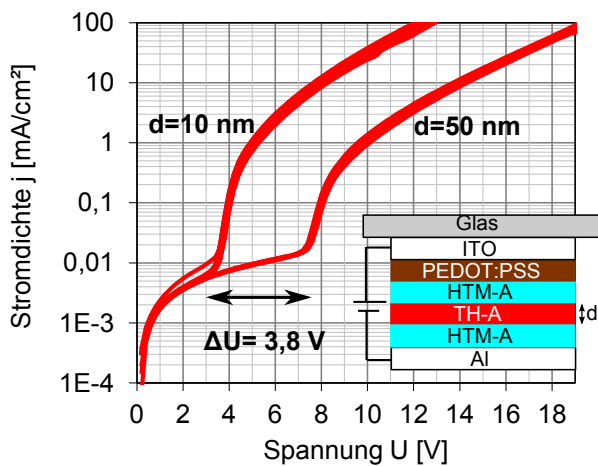


Abbildung 10.2: Strom-Spannungs-Kennlinien von hole-only Bauteilen, bei denen statt NPB das Lochtransportmaterial HTM-A verwendet wurde. Eine Schichtdickenvariation der TH-A-Schicht von 10 nm auf 50 nm führt zu einer großen Einsatzspannungsverschiebung.

10.3 Die Grenzfläche HTM-A|TH-A

Da auch im Fall der hole-only-Bauteile mit HTM-A-Lochtransportschicht eine starke Einsatzspannungsverschiebung in Abhängigkeit der TH-A-Dicke beobachtet werden konnte, soll im Folgenden die energetische Anpassung an der injizierenden Grenzfläche untersucht und mit den Ergebnissen der NPB|TH-A-Grenzfläche verglichen werden. In einem Vorexperiment hat sich gezeigt, dass erst ab einer HTM-A-Dicke von rund 15 nm Substrateinflüsse des Ar^+ -ionengeätztes ITOs ausgeschlossen und somit die intrinsischen Eigenschaften des Materials gemessen werden können. Deshalb wurde für das Grenzflächenexperiment eine 16,5 nm dicke HTM-A-Schicht auf ein Ar^+ -ionengeätztes ITO-Substrat aufgedampft. Hierzu wurde die HTM-A-Quelle bei einem Strom von 0,41 A und einer Spannung von 2,6 V betrieben. Die Referenztemperatur der Quelle betrug 162 °C. Diese Einstellungen ergaben eine Depositionsrates von 17,7 Å/min. Die Aufdampfzeit betrug 9 Minuten und 20 Sekunden. TH-A wurde in 8 Schritten auf die HTM-A-Schicht aufgebracht. Die Dauer des ersten Bedampfungsschritts betrug wieder 2 Sekunden und wurde bei jedem weiteren Schritt verdoppelt. Nach jedem Präparationsschritt wurden ein Übersichtspektrum sowie folgende Detailspektren mit XPS aufgenommen: N1s, C1s, O1s, In3d. Die Sekundärelektronenkante und der Valenzbereich wurden mit HeI-Strahlung gemessen. Um Aufladungseffekte zu verhindern, wurden alle Messungen unter zusätzlicher UV-Bestrahlung der Probe vorgenommen. Die während des Grenzflächenexperiments aufgenommenen Spektren sind in Abbildung 10.3 dargestellt.

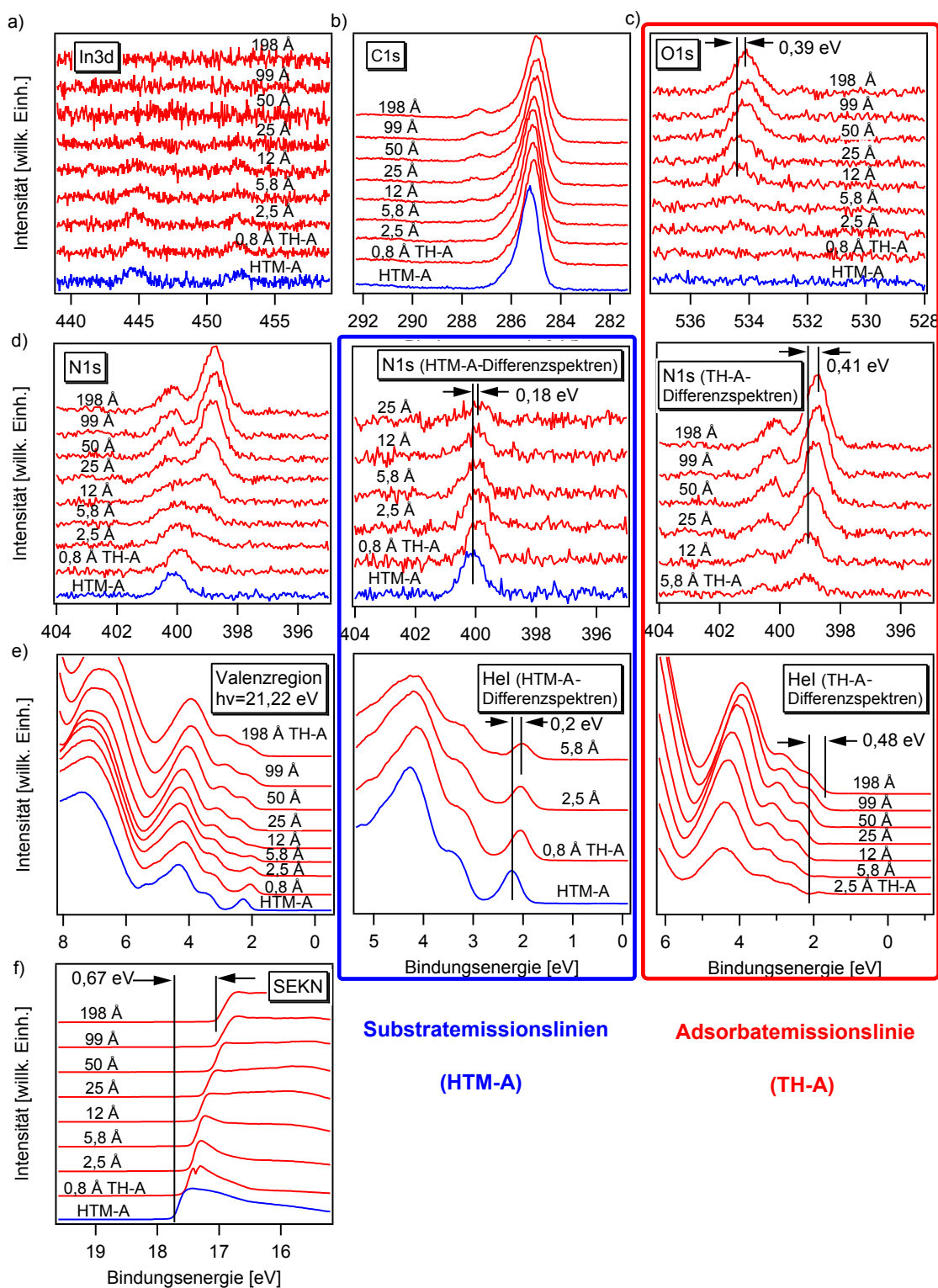


Abbildung 10.3: a)-d) Detailspektren der wichtigsten Emissionslinien während der sukzessiven Abscheidung von TH-A auf HTM-A. In Abbildung d) sind zusätzlich noch N1s-Differenzspektren gebildet worden, die die Entwicklung der N1s-Linie von HTM-A bzw. TH-A getrennt zeigen. e) Valenzspektren während des Grenzflächenexperiments. Die Entwicklung des HOMOs beider Materialien ist mittels Differenzspektren einzeln dargestellt. f) Spektren der Sekundärelektronenkante während der Abscheidung von TH-A auf HTM-A.

Während der ersten vier Präparationsschritte ist die In3d-Linie zwar noch zu erkennen, allerdings ist die Intensität sehr gering, was wiederum zu einem schlechten Signal-zu-Rausch-Verhältnis führt. Grund für die geringe Intensität ist die im Vergleich zu den in Kapitel 9 vorgestellten Grenzflächenexperimenten höhere Schichtdicke der organischen Substratschicht. Daher ist es nicht möglich die TH-A-Schichtdicke während der sukzessiven Abscheidung aus der Dämpfung der In3d-Linie zu ermitteln. Theoretisch kann die TH-A-Dicke an Hand der Zunahme der O1s-Linie bestimmt werden, da Sauerstoff nur in der Adsorbatschicht enthalten ist. Aufgrund des geringen Sauerstoffgehaltes von TH-A und des zusätzlich niedrigen Wirkungsquerschnitts von Sauerstoff in der Photoemission ist im Fall der ersten Aufdampfschritte kein bzw. nur ein sehr geringes, recht verrauschtes Signal zu erkennen. Damit scheidet auch diese Methode aus. Statt dessen wurde die Depositionsrate der TH-A-Quelle während des Grenzflächenexperiments an Hand einer zweiten Probe ermittelt: Auf ein Ar⁺-ionenengeätztes ITO-Substrat wurde eine ca. 5 nm dicke HTM-A-Schicht aufgebracht, worauf wiederum 1 min lang TH-A aufgedampft wurde. Die Dicke der HTM-A-Schicht wurde so niedrig gewählt, dass aus der In3d-Dämpfung die Dicke der TH-A-Schicht und damit die Depositionsrate bestimmt werden konnte. Es ergab sich eine TH-A-Rate von 24,8 Å/min. Die TH-A-Dicken während des Grenzflächenexperiments wurden somit aus dieser Rate und der Abscheidezeit des jeweiligen Präparationsschritts bestimmt. Falls beim Aufdampfen von TH-A auf HTM-A eine Änderung im Wachstumsmodus stattfindet, kann dies auf diese Weise nicht detektiert werden.

Da HTM-A hinsichtlich seiner Bindungspartner nur eine Art von Stickstoffatomen besitzt, besteht das N1s-Spektrum aus einer einzigen Komponente. Mit zunehmender TH-A-Bedeckung ändert sich die Spektrenform hin zur zweikomponentigen Struktur, wie sie von TH-A bekannt ist. Somit wurden Differenzspektren zur Trennung der entsprechenden HTM-A- und TH-A-Anteile der gemessenen N1s-Spektren angefertigt. Diese sind in Abbildung 10.3 d dargestellt. Es zeigt sich, dass bei den N1s-Spektren von HTM-A neben der erwarteten Intensitätsabnahme auch eine Verschiebung der Emissionslinien zu kleineren Bindungsenergien von knapp 200 meV auftritt. Auch im Fall der Valenzspektren mussten Differenzspektren gebildet werden. In Abbildung 10.3 e ist zu erkennen, dass die HOMO-Einsatzkante von HTM-A während der sukzessiven TH-A-Abscheidung ebenfalls um 200 meV zu niedrigeren Bindungsenergien wandert. Die TH-A-Spektren (O1s, N1s- sowie HOMO-Differenzspektren) zeigen ebenfalls neben einer Intensitätszunahme auch eine deutliche Verschiebung zu kleineren Bindungsenergien. Die energetische Verschiebung aller Emissionslinien ist in Abbildung 10.4 in Abhängigkeit der TH-A-Dicke zusammengefasst. Die parallele Verschiebung der HTM-A-Substratmissionslinien zeigt das Auftreten einer kleinen Bandverbiegung in HTM-A von 200 meV an. Somit bewegt sich das HTM-A-Ferminiveau von seiner ursprünglichen Position von 1,9 eV (in Referenz zum HOMO) in Richtung des HOMOs bei TH-A-Bedeckung. Die zu TH-A gehörenden Emissionslinien zeigen eine zusätzliche Verschiebung zu den HTM-A-Linien, wobei ab einer Bedeckung von 10 nm keine weitere Veränderung der Bindungsenergie mehr auftritt. Somit ist das Ende der Raumladungszone erreicht. Abbildung 10.4 lässt sich entnehmen, dass die Bandverbiegung in der TH-A-Phase 0,47 eV beträgt. Aus den Valenzspektren lässt sich eine Injektionsbarriere von 0,45 eV von HTM-A in TH-A bestimmen. Die energetische Verschiebung der Sekundärelektronenkanten entspricht der Verschiebung der TH-A-Linien. Damit bildet sich keinerlei Grenzflächendipol aus. Die Ergebnisse des

Grenzflächenexperimente sind in Abbildung 10.4 b in Form eines Banddiagramms zusammengefasst.

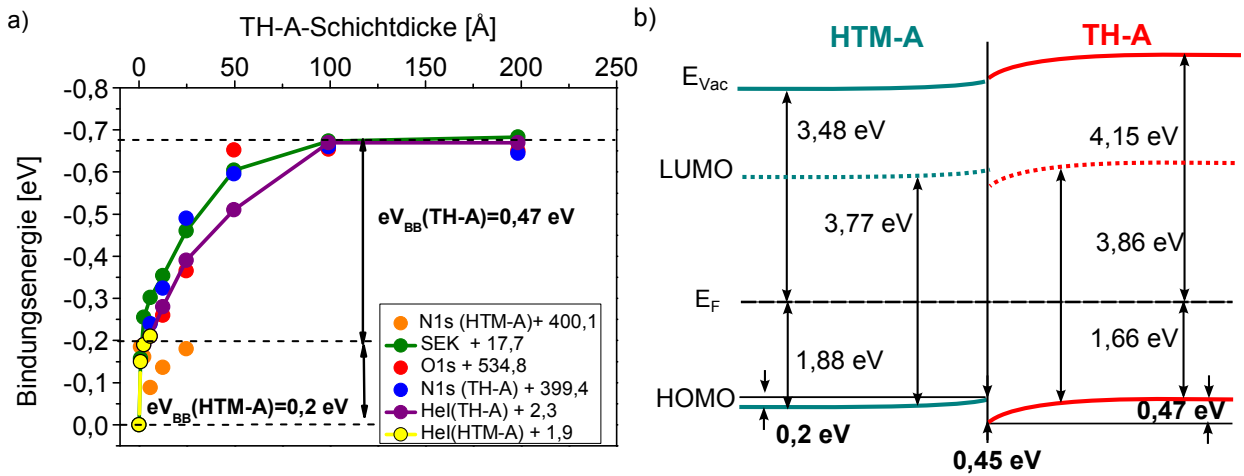


Abbildung 10.4: a) Energetische Positionen aller Emissionslinien während der sukzessiven Abscheidung von TH-A auf HTM-A in Abhängigkeit der TH-A-Schichtdicke. b) Aus a) resultierendes Banddiagramm der HTM-A|TH-A-Grenzfläche. Wichtige Zahlenwerte, wie die Lochinjektionsbarriere und die Bandverbiegung in beiden Phasen, sind zur besseren Übersichtlichkeit fett gedruckt.

10.4 Résumé

In diesem Kapitel wurde eine weitere Bauteilmodifikation vorgenommen: Der Aufbau der bipolaren Modell-OLEDs wurde hin zu hole-only-Bauteilen vereinfacht. Es hat sich gezeigt, dass auch im Fall der hole-only-Bauteile bei Schichtdickenvariation der TH-A-Schicht eine drastische Einsatzspannungsverschiebung auftritt, während bei Bauteilen mit dem Isomer TH-B eine Schichtdickenvariation die Einsatzspannung unverändert lässt. Mit dem vorgenommenen Vereinfachungsschritt wird der Ladungstransport nur von einem Ladungsträger, nämlich den Löchern, getragen. Mit den Erkenntnissen der vorangegangenen Kapitel kann somit der Effekt der Einsatzspannungsverschiebung eindeutig mit der energetischen Anpassung an der lochinjizierenden Grenzfläche, d.h. der NPB|TH-A-Grenzfläche korreliert werden. Im Vergleich zum Flachbandfall an der NPB|TH-B-Grenzfläche, tritt in TH-A eine Bandverbiegung „nach oben“ auf. Grund hierfür ist die im Vergleich zu TH-B größere Austrittsarbeit von TH-A. Wird aus räumlicher Ausdehnung und Potentialabfall das mittlere elektrische Feld in der Raumladungszone bestimmt, entspricht dieser Wert in sehr guter Übereinstimmung dem Grenzflächenfeld, das nötig ist, um die $\alpha(j)$ - und die $\beta(j)$ -Verläufe in der TH-A-Schicht mit Hilfe des erweiterten Drift-Diffusionsmodells anpassen zu können. Welche Rolle nun die vergrößerte Lochinjektionsbarriere an der NPB|TH-A-Grenzfläche im Hinblick auf die Einsatzspannungsverschiebung hat, bleibt allerdings unklar.

In einem weiteren Modifikationsschritt wurde in den TH-A-hole-only-Bauteilen das Lochtransportmaterial NPB durch das merck eigene HTM-A ausgetauscht. Auch in diesem Fall bleibt bei Schichtdickenvariation der TH-A-Schicht die Einsatzspannungsverschiebung erhalten. Die Untersuchung der HTM-A|TH-A-Grenzfläche hat gezeigt, dass sich im wie Fall der NPB|TH-A-Grenzfläche eine größere Bandverbiegung „nach oben“

in TH-A (und eine kleine Bandverbiegung in HTM-A) sowie eine große Injektionsbarriere von knapp 0,5 eV ausgebildet. Somit wurde an einem weiteren Beispiel gezeigt, dass eine Bandverbiegung „nach oben“ (und zusätzliche eventuell eine große Injektionsbarriere) zu einer schichtdickenabhängigen Einsatzspannungsverschiebung führen. Damit wird deutlich, dass die energetische Situation an der Grenzfläche (inklusive der Bandverbiegung) einen entscheidenden Einfluss auf das Strom-Spannungsverhalten der OLEDs bzw. hole-only-Bauteile hat. Beeinflusst wird diese Grenzflächenanpassung einerseits von der Ionisationspotentialdifferenz der in Kontakt tretenden Materialien. Ob und wie stark eine Bandverbiegung ausgebildet wird, hängt andererseits von der Austrittsarbeitsdifferenz beider Materialien ab. Damit scheint nicht nur - wie typischerweise in der Literatur angenommen - die relative Lage der Transportniveaus HOMO und LUMO zueinander in den Bauteilen eine Rolle zu spielen, sondern vor allem auch die relative Lage der Fermi-niveaus der reinen Materialien zueinander. Eine ausführliche Diskussion dieser These findet in Teil II dieser Arbeit statt.

Teil II

Übergeordnete Betrachtungen

Im Teil I dieser Arbeit wurde herausgearbeitet, dass die schichtdickenabhängige Einsatzspannungsverschiebung durch eine bestimmte energetische Situation an der Grenzfläche, nämlich eine Bandverbiegung „nach oben“ und zusätzlich eventuell eine große Injektionsbarriere, hervorgerufen wird. Damit stellt sich automatisch die Frage, wie nun die Auswirkungen von anderen Grenzflächenszenarien auf die jeweiligen Strom-Spannungskennlinien der jeweiligen Bauteile im Fall einer Schichtdickenvariation aussieht. Dies wird im vorliegenden Teil II erarbeitet. Die Einsatzspannungsverschiebung wird hierbei weiterhin betrachtet, wobei vor allem die Rolle der Injektionsbarriere näher untersucht wird.

11 Korrelation zwischen Grenzflächenanpassung und IU-Verhalten

11.1 Ansatz

Zur Korrelation bestimmter Grenzflächenszenarien mit den Auswirkungen auf das Strom-Spannungsverhalten der Bauteile wurden erneut einfache hole-only-Bauteile hergestellt. Der Schichtaufbau ist in Abbildung 11.1 gezeigt. Hierbei wurde die ITO-Anode mit 20 nm eines lochinjizierenden Polymers beschichtet. Der Einsatz dieses Polymers führt zu einer Reduktion der Leckstromdichte um zwei Größenordnungen. Damit kann das wahre Kennlinienverhalten bei noch kleineren Stromdichten beobachtet werden. Das Polymer wird im Folgenden als HIL bezeichnet. Herzstück des gezeigten Bauteils sind zwei aufeinanderfolgende Lochtransportschichten, die mit HTM-X und HTM-Y gekennzeichnet sind. Hierbei stellen die Bezeichnungen HTM-X und HTM-Y nur Platzhalter für beliebige Lochtransportmaterialien dar. Um die Lochinjektion von der HIL-Schicht noch zu verbessern, wurde zusätzlich eine 20 nm dicke p-dotierte HTM-X-Schicht eingefügt. Hierbei wurde eine Konzentration eines kommerziell erhältlichen Dotanten von 5 % gewählt. Die Dicke der ersten HTM-Schicht (HTM-X) betrug 50 nm, wobei die Dicke der darauffolgenden HTM-Y Schicht von 50 nm auf 100 nm variiert wurde. Ziel hierbei war es, den Einfluss der energetischen Anpassung an der HTM-X|HTM-Y-Grenzfläche mit der schichtdickenabhängigen Veränderung der IU-Kennlinie in Bezug zu setzen. Dafür wurden 5 Materialien ausgesucht, die als HTM-X bzw. -Y verwendet wurden. Somit ergaben sich 20 verschiedene Materialkombinationen und damit 20 verschiedene Grenzflächenfälle. Somit konnte eine systematische Untersuchung der jeweiligen Einflüsse auf die IU-Kennlinien erfolgen. Die Bauteilherstellung der in diesem Kapitel gezeigten hole-only Bauteile sowie die Durchführung der IU-Messungen wurden von Dr. Christof Pflumm und seinem Laborantenteam, Merck KGaA, durchgeführt.

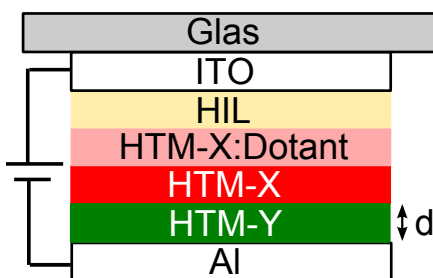


Abbildung 11.1: Verwendeter Aufbau der hole-only-Bauteile zur systematischen Untersuchung der Auswirkungen der energetischen Grenzflächensituation auf das Strom-Spannungsverhalten. Von Interesse ist hierbei die HTM-X|HTM-Y-Grenzfläche. Deshalb wurde die Dicke der HTM-Y-Schicht verändert und die entsprechenden Auswirkungen auf die Strom-Spannungs-Kennlinien beobachtet.

In den vorliegenden Fällen wurde die erwartete Bandanpassung an der Grenzfläche und die Bandverbiegung über die Andersonregel bestimmt, wie es in Kapitel 3.3 erklärt ist.

Im Hinblick auf die in Teil I durchgeführten Grenzflächenuntersuchungen mittels Photoelektronenspektroskopie scheint die Annahme einer Vakuumniveaue Anpassung in erster Näherung gerechtfertigt. Die Charakterisierung der elektronischen Eigenschaften der fünf Materialien erfolgt im nächsten Abschnitt.

11.2 Materialien

Bei den für die systematische Studie verwendeten Materialien handelt es sich ausschließlich um Stoffe aus dem Produktportfolio der Merck KGaA. Die Materialien werden im Folgenden knapp näher beschrieben: Zwei der 5 Materialien sind Isomere. Es handelt sich um HTM-A, das bereits aus Kapitel 5 bekannt ist, und HTM-B. Die Struktur des dritten Materials, HTM-C, entspricht der von HTM-A, allerdings besitzt HTM-C eine zusätzliche Trimethylgruppe. Zu diesen drei chemisch sehr ähnlichen Materialien wird HTM-D verwendet, das ein geringes Ionisationspotential besitzt. Neben diesen vier Lochtransportmaterialien wird ein grün emittierender Triplett-Emitter verwendet, das sogenannte TEG-B. Alle fünf Materialien bestehen aus Wasserstoff, Kohlenstoff und Stickstoff. TEG-B enthält zusätzlich Iridium.

Die Charakterisierung der elektronischen Eigenschaften der fünf Materialien erfolgte mittels Photoelektronenspektroskopie. Wie in Kapitel 4.5.6 beschrieben, wurden dafür die jeweiligen Materialien schrittweise auf Ar^+ -ionengeätzte ITO-Substrate aufgedampft und nach jedem Schritt XP- und UP-Spektren aufgenommen. Die Photoemissionsmessungen erfolgten mit zusätzlicher UV-Beleuchtung, um Aufladungseffekte zu vermeiden bzw. zu reduzieren. In Tabelle 11.1 sind die Präparationsparameter der Schichten angegeben. Ebenfalls ist die Dicke der Schicht, bei der die intrinsischen Materialeigenschaften bestimmt werden konnten, mit aufgeführt. Die entsprechenden $\text{C}1\text{s}$ - und $\text{N}1\text{s}$ -Rumpfniveauspektren sowie Valenzspektren und Spektren der Sekundärelektronenkante der entsprechenden Schichten sind in Abbildung 11.2 a gezeigt.

Tabelle 11.1: Aufdampfparameter der fünf Materialien inklusive Dicke der Schicht, die zur Charakterisierung verwendet wurde.

Material	I [A]	U [V]	T [°C]	d [nm]
HTM-A	0,40	2,5	157	15,3
HTM-B	0,43	2,7	191	11,9
HTM-C	0,47	3,4	202	15,2
HTM-D	0,6	4,5	260	11,8
TEG-B	0,46	3,3	222	18,0

Die $\text{C}1\text{s}$ -Spektren aller vier Lochtransportmaterialien weisen auf der hochenergetischen Seite eine Schulterstruktur auf, die von stickstoffgebundenen C-Atomen resultiert. Das entsprechende TEG-B Spektrum weist dagegen eine zusätzliche Emission auf der niederenergetischen Seite auf, die auf Iridium gebundene C-Atome zurückzuführen ist. Die $\text{N}1\text{s}$ -Spektren sind dagegen vollständig symmetrisch, da in den Materialien hinsichtlich der Bindungspartner nur eine Art von Stickstoffatomen vorkommt. Die Tatsache, dass sich HTM-D in seiner chemischen Struktur stark von den Isomeren HTM-A und HTM-B bzw. dem hierzu bis auf eine Trimethylgruppe identischen HTM-C unterscheidet, zeigt

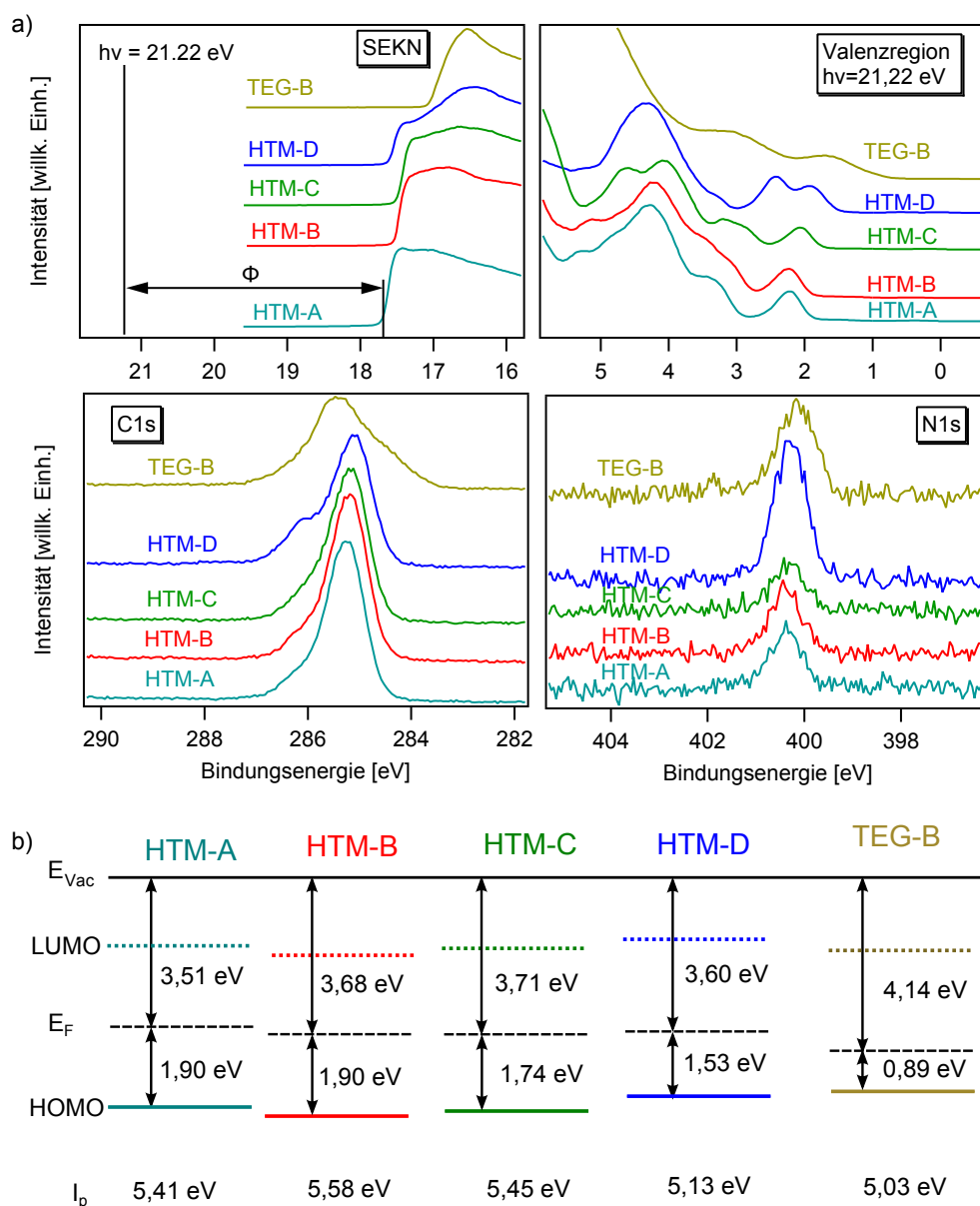


Abbildung 11.2: a) XP und UP Spektren sowie b) daraus resultierende Andersondiagramme der fünf (Lochtransport-)Materialien. Die eingezeichneten LUMO-Lagen wurden über die optische Lücke über Gleichung 3.2 ermittelt.

sich deutlich beim Vergleich der C1s- und der N1s-Spektren. Im Fall von HTM-D ist das N:C-Verhältniss deutlich größer als im Fall von HTM-A,-B bzw. -C. Außerdem ist die hoch-energetische Schulterstruktur im C1s-Spektrum bei HTM-D stärker ausgeprägt. Auch das HTM-D-Valenzspektrum zeigt eine deutlich andere Form als die Valenzspektren der übrigen Lochtransportmaterialien. Von besonderem Interesse an dieser Stelle ist allerdings der Vergleich der Valenzspektren der beiden Isomere HTM-A und HTM-B. Die Position des HOMOs relativ zum Fermi-niveau ist in beiden Fällen gleich. Es treten dennoch gerade im Bereich zwischen 3 eV und 4 eV deutliche Formunterschiede auf, die damit auf die unterschiedliche Anbindung einer Seitengruppe an den übrigen Teil des Moleküls zurückzuführen sind. Auch die HTM-A-Rumpfniveauspektren sind um rund 70 meV zu höheren Bindungsenergien verschoben. Des Weiteren wurde im Fall von HTM-A eine um knapp 200 meV kleinere Austrittsarbeit als im Fall von HTM-B bestimmt, was wiederum

zu unterschiedlichen Ionisationspotentialen der beiden Isomere im aufgedampften Film führt. Ein solcher Ionisationspotentialunterschied wurde auch im Fall der Isomere TH-A und TH-B (vgl. Kapitel 6.3) beobachtet. Dies zeigt, dass schon kleinste Eingriffe in die Molekülstruktur, wie hier die Anbindung einer Seitengruppe an einer anderen Stelle, zu derart drastischen Unterschieden in den elektronischen Eigenschaften der aufgedampften Schichten führen.

Die elektronischen Eigenschaften der fünf Materialien sind in Abbildung 11.2 b in Form von Andersondiagrammen zusammengefasst. Hierbei ist zu erkennen, dass sich die Ionisationspotentiale zwischen 5,03 eV und 5,58 eV bewegen. Eine noch größere Spanne lässt sich bei den Austrittsarbeiten beobachten. Es wurden Werte zwischen 4,14 eV und 3,51 eV bestimmt. Hierbei zeichnet sich TEG-B durch eine vergleichsweise große Austrittsarbeit und ein geringes Ionisationspotential aus, während beispielsweise HTM-B das größte Ionisationspotential und ebenfalls eine sehr hohe Austrittsarbeit aufweist.

11.3 Mögliche Grenzflächenszenarien

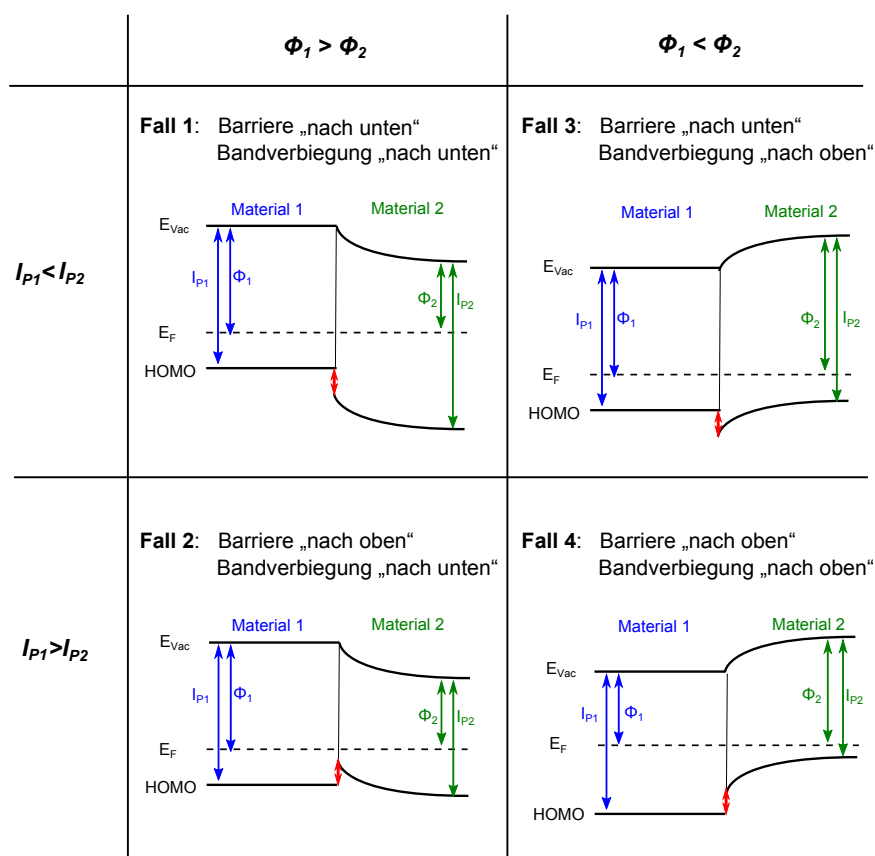


Abbildung 11.3: Mögliche Grenzflächenszenarien in Abhängigkeit der Austrittsarbeiten und Ionisationspotentiale der beiden Materialien zueinander.

Werden zwei organische Halbleitermaterialien mit unterschiedlichen Austrittsarbeiten und Ionisationspotentialen in Kontakt gebracht, können gemäß der Andersonregel vier unterschiedliche Grenzflächenszenarien unterschieden werden. Dies ist schematisch in Abbildung 11.3 dargestellt. Aus Gründen der Einfachheit wurden hierbei die LUMO-Lagen nicht miteingezeichnet. Ist das Ionisationspotential von Material 1 kleiner als von

Material 2, bildet sich eine Lochinjektionsbarriere aus (Barriere „nach unten“). Die Richtung der Bandverbiegung hängt wiederum von den relativen Lagen der Fermi-niveaus zueinander und damit von den Austrittsarbeiten ab. Ist die Austrittsarbeit von Material 1 größer als von Material 2, gleichen sich die Fermi-niveaus durch eine Bandverbiegung „nach unten“ aus (Fall 1). Gilt dagegen $\phi_1 < \phi_2$, bildet sich eine Bandverbiegung „nach oben“ aus, wie es in Fall 3 in Abbildung 11.3 dargestellt ist. Hierbei ist zu beachten, dass in den schematischen Zeichnungen lediglich eine Raumladungszone in Material 2 eingezeichnet ist. Grund hierfür ist die Tatsache, dass mit der Andersonregel zwar der Gesamtpotentialabfall in der Raumladungszone vorhergesagt werden kann, wie sich dieser Potentialabfall auf beide Materialien aufteilt, könnte zwar über die relativen Dotierkonzentrationen abgeschätzt werden, ist aber in vielen praktischen Fällen durch die Defektverteilung in den Kontaktpartien bestimmt und damit nicht vorhersehbar. Eine Grenzflächenmessung aller Materialkombinationen ist wegen des damit verbundenen Aufwands im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich gewesen. Ist nun das Ionisationspotential von Material 1 größer als das von Material 2, entsteht eine Barriere „nach oben“. Auf Grund einer konsistenten Benennung aller möglichen Grenzflächenfälle wird hier das Wort Barriere verwendet, auch wenn Löcher eine solche Situation nicht als „Hindernis“ empfinden. Es kommt nun zu Ausbildung von Fall 2, d.h. einer Bandverbiegung „nach unten“, wenn die Austrittsarbeit von Material 1 größer als von Material 2 ist. Eine Bandverbiegung „nach oben“ (und damit Fall 4) entsteht, wenn gilt: $\phi_1 < \phi_2$.

Auf Grund der deutlich verschiedenen elektronischen Eigenschaften (Austrittsarbeit und Ionisationspotential) der in Kapitel 11.2 vorgestellten Materialien ergeben sich pro Fall mehrere Beispiele. Die Auswirkungen der Grenzflächensituation auf die IU-Kennlinien der entsprechenden hole-only-Bauteile im Fall einer Schichtdickenvariation werden in den nachfolgenden vier Abschnitten Fall für Fall diskutiert. Es sei darauf hingewiesen, dass die Spezialfälle „nur Barriere, keine Bandverbiegung“ bzw. „keine Barriere, nur Bandverbiegung“ an dieser Stelle nicht extra aufgeführt wurden, da im Fall der fünf für diese Studie ausgesuchten Materialien keine zwei gleichen Ionisationspotentiale bzw. keine zwei gleichen Austrittsarbeiten auftreten.

11.4 Fall 1: Barriere „nach unten“, Bandverbiegung „nach unten“

Die durchgeführten Photoemissionsmessungen haben gezeigt, dass HTM-A ein größeres Ionisationspotential und eine kleinere Austrittsarbeit als TEG-B besitzt. Wird demnach in den in Kapitel 11.1 beschriebenen Bauteilen HTM-A auf TEG-B aufgedampft, so bildet sich gemäß der Andersonregel eine Barriere „nach unten“ und eine Bandverbiegung „nach unten“ an der TEG-B|HTM-A-Grenzfläche aus. Die vorausgesagte Barrierenhöhe beträgt 380 meV und die Bandverbiegung 630 meV. Damit entspricht die energetische Situation an der Grenzfläche Fall 1 (vgl. Abbildung 11.3). Die Dicke der zweiten HTM-Schicht, also HTM-A, wurde von 50 nm auf 100 nm erhöht und die IU-Kennlinien aufgenommen. Diese sind in Abbildung 11.4 a gezeigt. Es ist zu erkennen, dass die Einsatzspannung im Fall der Schichtdickenvariation unverändert bleibt. Im Bereich hoher Stromdichten tritt lediglich eine schwache Aufspaltung der Kennlinien auf. Zu Fall 1 zählen noch fünf weitere Bauteile mit folgenden Materialkombinationen: TEG-B|HTM-D, HTM-D|HTM-A, TEG-B|HTM-C, HTM-C|HTM-B und TEG-B|HTM-B. Werden die Kennlinien dieser Bauteile betrachtet, so

Fall 1: Barriere „nach unten“, Bandverbiegung „nach unten“

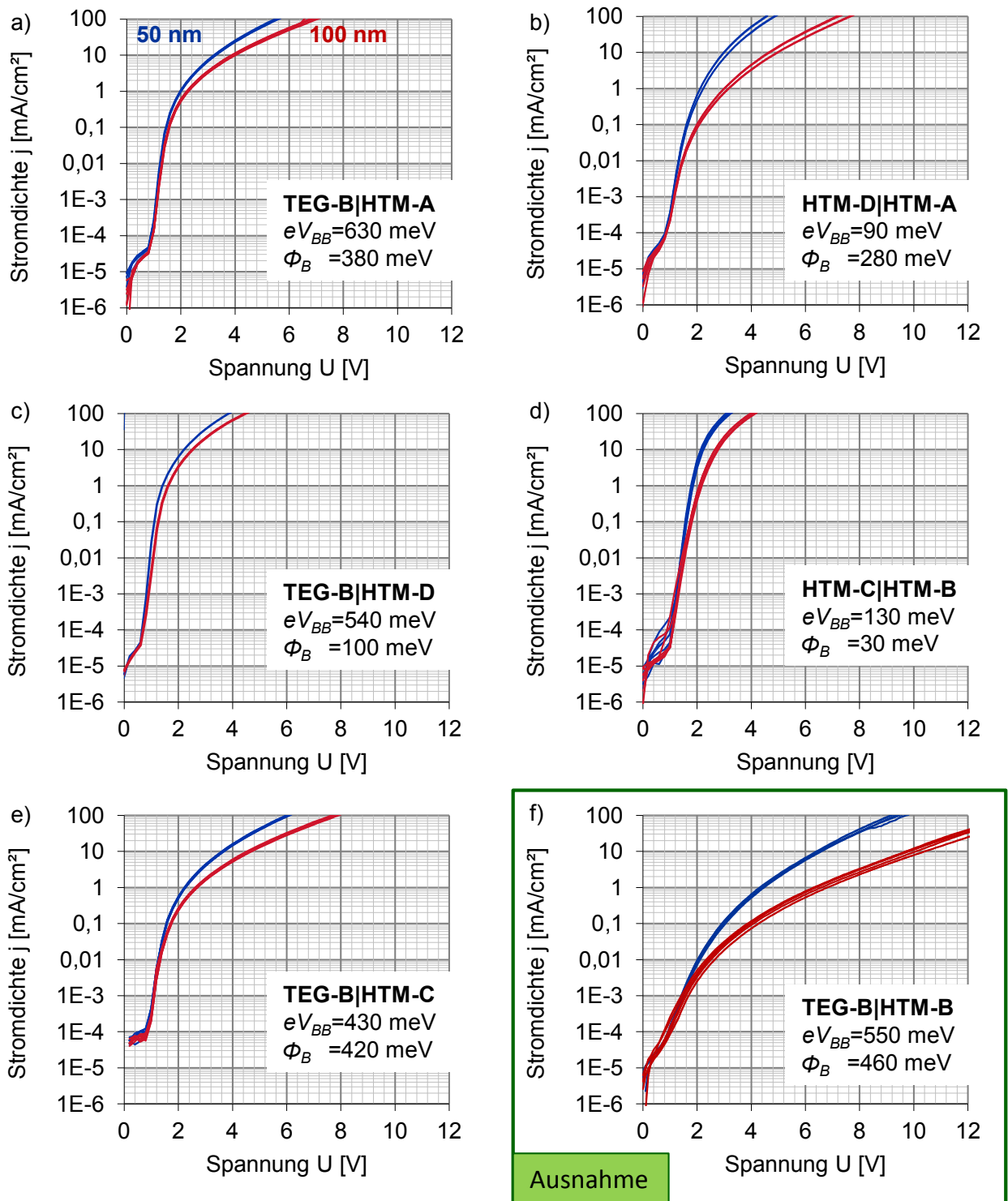


Abbildung 11.4: Kennlinien aller Bauteile, bei denen sich an der Grenzfläche eine Barriere „nach unten“ und eine Bandverbiegung „nach unten“ ausbildet (Fall 1). Die Dicke der zweiten Schicht wurde zwischen 50 nm (blau) und 100 nm (rot) variiert. Für jedes Bauteil ist jeweils die Abfolge der entscheidenden Schichten, sowie die mittels Andersonmodell vorhergesagte Größe der Injektionsbarriere und der Bandverbiegung aufgeführt.

bestätigt sich (bis auf eine Ausnahme) die Beobachtung, dass im Fall einer Barriere „nach unten“ und eine Bandverbiegung „nach unten“ bei Schichtdickenvariation der zweiten HTM-Schicht die Einsatzspannung gleich bleibt und nur eine geringe Aufspaltung der Kennlinien im Bereich hoher Stromdichten auftritt. Weiterhin fällt auf, dass die hier untersuchte Grenzflächensituation zu sehr steilen Strom-Spannungs-Charakteristiken führt. Dies zeigt, dass scheinbar damit eine Situation für gute Lochinjektion vorliegt. Die Kennlinien der TEG-B|HTM-B-Bauteile (als Ausnahme in Abbildung 11.4 gekennzeichnet) fügen sich nur zum Teil in das beschriebene Bild ein: Die Einsatzspannung bleibt bei HTM-B-Dickenänderung zwar unverändert, allerdings sind die Kennlinien etwas flacher als im Fall der übrigen zu dieser Klasse gehörenden Bauteile.

Rückblickend auf das Phänomen der Einsatzspannungsverschiebung lässt sich an den in Abbildung 11.4 gezeigten Kennlinien nochmals sehr gut verdeutlichen, dass alleinig die Existenz einer großen Injektionsbarriere nicht (wie es Pfeiffer et al. postuliert hatten [15]) zu einer dickenabhängigen Einsatzspannungsverschiebung führt. So beträgt die vorhergesagte Barrierenhöhe an der TEG-B|HTM-A-, der TEG-B|HTM-C- und der TEG-B|HTM-B-Grenzfläche rund 400 meV ohne dass eine Veränderung der Einsatzspannung bei Schichtdickenvariation beobachtet werden kann.

11.5 Fall 2: Barriere „nach oben“, Bandverbiegung „nach unten“

Die Austrittsarbeit von HTM-B ist größer als die von HTM-A (vgl. Abb.11.2). Wird somit HTM-B als erste und HTM-A als zweite Schicht in den hole-only-Bauteilen verwendet, so bildet sich an der HTM-B|HTM-A-Grenzfläche wie im Fall 1 eine Bandverbiegung „nach unten“ aus. Da allerdings das erste Material (HTM-B) ein größeres Ionisationspotential als das zweite Material (HTM-A) besitzt, bildet sich eine Barriere nach oben aus. Demnach liegt hier Grenzflächenfall 2 vor. Die Kennlinien der entsprechenden Bauteile sind in Abbildung 11.5 a dargestellt. Es ist klar zu erkennen, dass die Vergrößerung der HTM-A-Schichtdicke von 50 nm auf 100 nm wie im Fall 1 nicht zu einer Beeinflussung der Einsatzspannung führt. Die übrigen drei Materialkombinationen, die zum gleichen Grenzflächenfall führen, sind: HTM-C|HTM-D, HTM-C|HTM-A und HTM-B|HTM-D. Bei Betrachtung der Kennlinien dieser Bauteile bleibt auch hier die Einsatzspannung im Fall einer Schichtdickenvariation der zweiten HTM-Schicht gleich. Es tritt nur eine sehr geringe Aufspaltung der Kennlinien mit unterschiedlicher Dicke der zweiten HTM-Schicht auf. Weiterhin fällt auf, dass - wie auch im Fall 1 - sehr steile Kennlinien gemessen werden. Somit lässt sich festhalten, dass scheinbar eine Bandverbiegung „nach unten“, unabhängig von Richtung und Höhe der Barriere, zu steilen Strom-Spannungs-Charakteristiken führt.

11.6 Fall 3: Barriere „nach unten“, Bandverbiegung „nach oben“

An dieser Stelle sei nochmals darauf hingewiesen, dass Fall 3, d.h. eine Barriere „nach unten“ und eine Bandverbiegung „nach oben“, dem Grenzflächenszenario entspricht, das im Teil I der Arbeit bei Vorliegen der schichtdickenabhängigen Einsatzspannung in den Modellbauteilen gefunden wurde. Es konnte herausgearbeitet werden, dass die Bandverbiegung „nach oben“ ein notwendiges Kriterium beim Auftreten der Einsatzspannungsver-

Fall 2: Barriere „nach oben“, Bandverbiegung „nach unten“

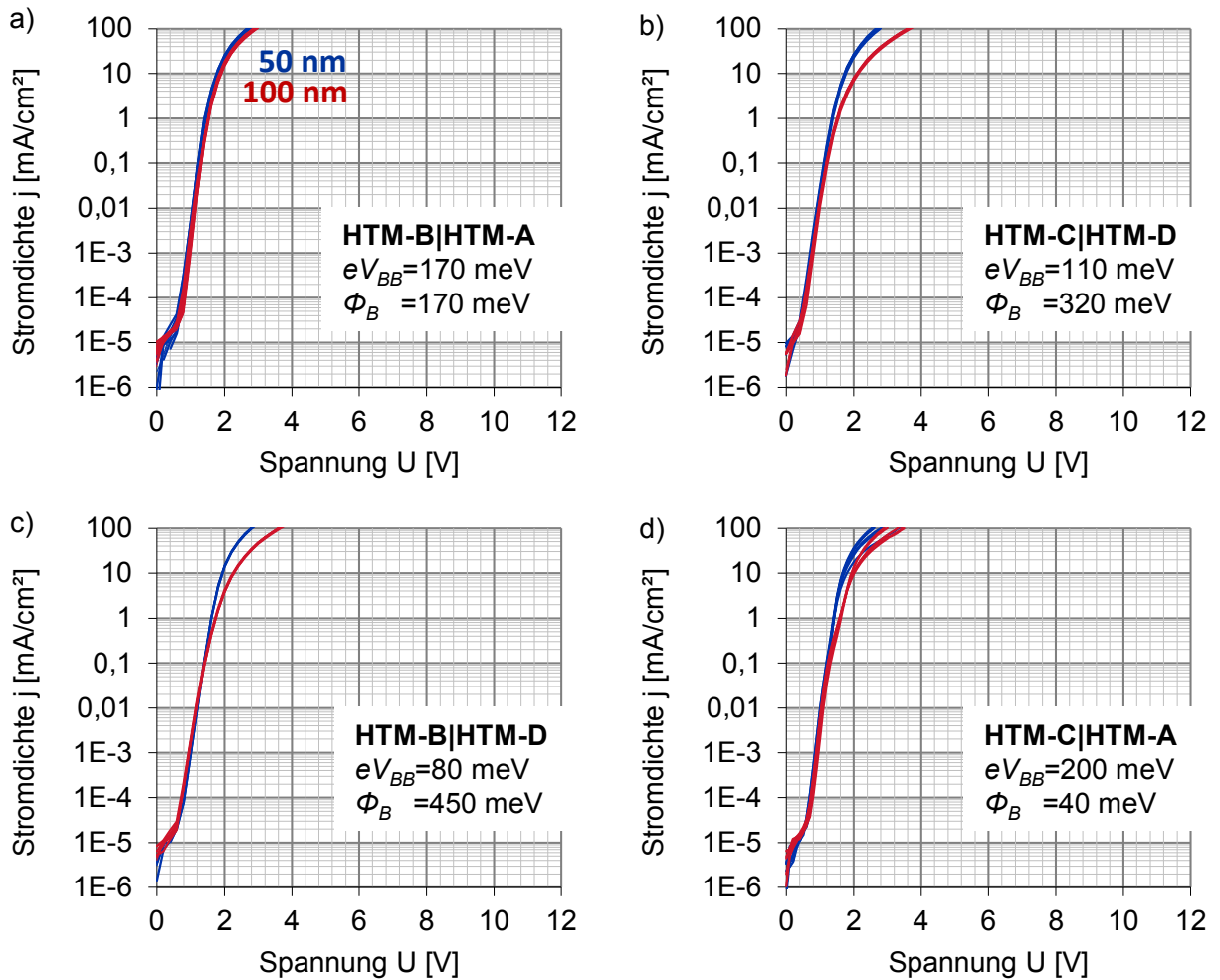


Abbildung 11.5: Kennlinien aller Bauteile, bei denen sich an der Grenzfläche eine Barriere „nach oben“ und eine Bandverbiegung „nach unten“ ausbildet (Fall 2). Die Dicke der zweiten Schicht wurde zwischen 50 nm (blau) und 100 nm (rot) variiert. Für jedes Bauteil ist jeweils die Abfolge der entscheidenden Schichten sowie die mittels Andersonmodell vorhergesagte Größe der Injektionsbarriere und der Bandverbiegung aufgeführt.

schiebung darstellt. Welche Rolle nun das Vorliegen bzw. die Größe der Injektionsbarriere spielt, ist allerdings noch unklar.

Bei den untersuchten Materialkombinationen gibt es vier Beispiele, bei denen an der entscheidenden Grenzfläche eine Barriere „nach unten“ und eine Bandverbiegung „nach oben“ bestimmt wurde. Diese vier Fälle werden im Folgenden nacheinander vorgestellt. Begonnen wird mit Bauteilen, bei denen HTM-B auf HTM-A folgt. Die Andersonregel sagt an der HTM-A|HTM-B-Grenzfläche sowohl eine Injektionsbarriere als auch eine Bandverbiegung von je 170 meV voraus. Die HTM-B-Schichtdicke wurde nicht nur von 50 nm auf 100 nm, sondern zusätzlich auf 200 nm erhöht. Die Kennlinien der entsprechenden Bauteile sind in Abbildung 11.6 a gezeigt. Es ist deutlich zu erkennen, dass eine schichtdickenabhängige Einsatzspannungsverschiebung auftritt. Diese beträgt $2,2\text{ V}/150\text{ nm}$. Um bestätigen zu können, dass wirklich die energetische Situation an der HTM-A|HTM-B-Grenzfläche und nicht die Situation an einer anderen Grenzfläche für die Einsatzspannung verantwortlich ist, wurde in einem zweiten Schritt die Dicke der HTM-A-Schicht von 100 nm auf 200 nm variiert, während die Dicke der HTM-B-Schicht konstant bei 100 nm gehalten wurde. Die entsprechenden, in Abbildung 11.6 b gezeigten Kennlinien zeigen keinerlei Veränderung der Einsatzspannung. Damit lässt sich die schichtdickenabhängige Einsatzspannungsverschiebung eindeutig der HTM-A|HTM-B-Grenzfläche zuordnen.

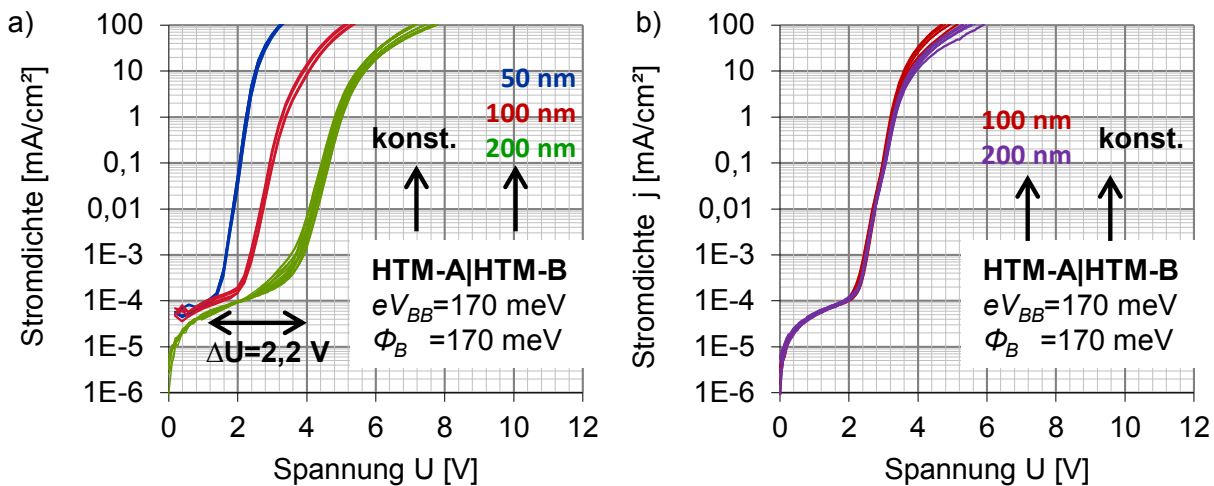


Abbildung 11.6: Kennlinien der Bauteile mit Materialkombination HTM-A|HTM-B. a) Die Dicke der HTM-B-Schicht wurde variiert. Es zeigt sich deutlich eine Verschiebung der Einsatzspannung. b) Wird dagegen die HTM-B-Schichtdicke konstant gehalten und nur die Dicke der HTM-A-Schicht variiert, zeigt sich keinerlei Veränderung in der Einsatzspannung.

Im Fall der Materialkombination HTM-A|HTM-C bildet sich eine kleine Barriere von 40 meV und eine Bandverbiegung „nach oben“ von 200 meV. Bei Variation der HTM-C-Schichtdicke von 50 nm auf 100 nm lässt sich eine kleine Einsatzspannungsverschiebung von $0,35\text{ V}/50\text{ nm}$ beobachten. Um den Verschiebungseffekt deutlicher sehen zu können, wurden zusätzlich Bauteile mit einer HTM-C-Dicke von 150 nm und 200 nm hergestellt. Die entsprechenden Kennlinien sind in Abbildung 11.7 gezeigt. Es kann eine Verschiebung von $1,1\text{ V}/150\text{ nm}$ beobachtet werden.

Die Andersonregel sagt für die HTM-D|HTM-C-Grenzfläche eine Barriere von 320 meV und eine Bandverbiegung von 110 meV voraus. Im Fall der HTM-D|HTM-B-Grenzfläche ist die Barriere mit einem Wert von 450 meV noch größer. Die Bandverbiegung beträgt

**Fall 3: Barriere „nach unten“,
Bandverbiegung „nach oben“
→ HTM-A|HTM-C**

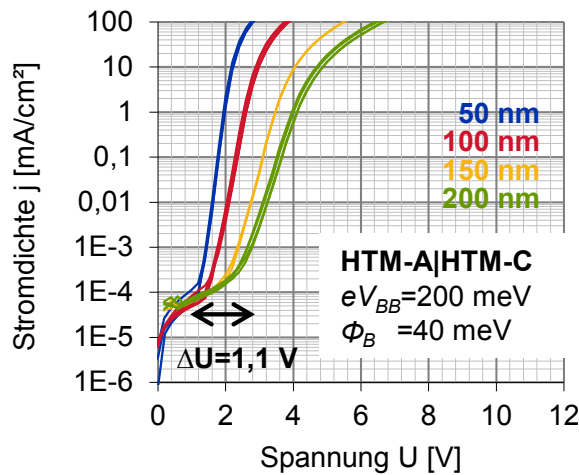


Abbildung 11.7: IU-Kennlinien von Bauteilen mit der Materialabfolge HTM-A|HTM-C. Bei Variation der HTM-C-Dicke von 50 nm auf 200 nm ist eine Einsatzspannungsverschiebung deutlich zu erkennen.

allerdings nur 80 meV. Für beide Materialkombinationen wurden Bauteile mit vier verschiedenen Dicken der zweiten HTM-Schicht (also HTM-C bzw. HTM-B) hergestellt. Die Dicken betrugen 50 nm, 100 nm, 150 nm und 200 nm. Die Kennlinien der jeweiligen Bauteile sind in Abbildung 11.8 dargestellt. In beiden Fällen ist keine typische Einsatzspannungsverschiebung zu erkennen, sondern es tritt vielmehr eine starke Aufspaltung der Kennlinien oberhalb der gemeinsamen Einsatzspannung auf.

**Fall 3: Barriere „nach unten“, Bandverbiegung „nach oben“
→ HTM-D|HTM-C und HTM-D|HTM-B**

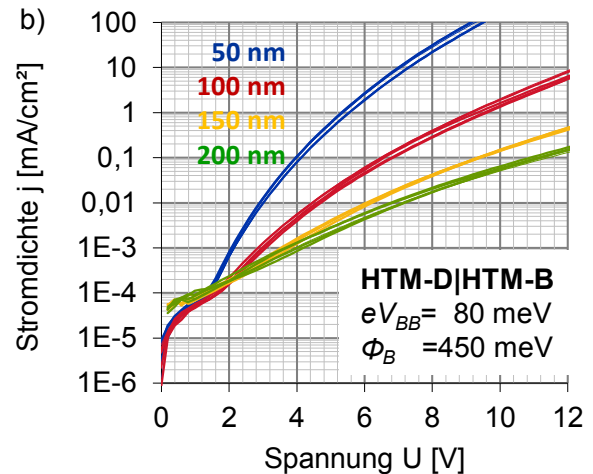
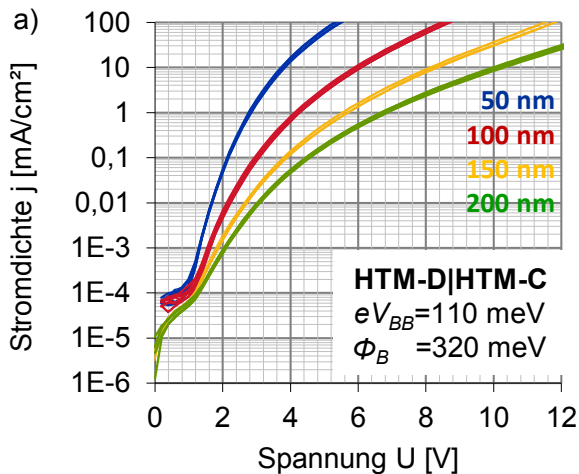


Abbildung 11.8: Kennlinien der Bauteile mit Materialkombination a) HTM-D|HTM-C und b) HTM-D|HTM-B. In beiden Fällen entstehen an der Grenzfläche eine Injektionsbarriere und eine relativ kleine Bandverbiegung „nach oben“. Bei einer Schichtdickenvariation tritt nur eine starke Aufspaltung der Kennlinien, jedoch keine Einsatzspannungsverschiebung auf.

Die vorhergesagte energetische Situation an der HTM-D|HTM-C-Grenzfläche entspricht der mittels Photoemission bestimmten Situation an der NPB|TH-B-Grenzfläche (vgl. Kapitel 9.2). Im Fall der HTM-D|HTM-C-Grenzfläche wird eine Barriere von 320 meV und eine Bandverbiegung von 110 meV berechnet. Die experimentell gemessene Barriere an

der NPB|TH-B-Grenzfläche beträgt 340 meV und die Bandverbiegung 90 meV. Um dem Auge eine bessere Vergleichbarkeit zu ermöglichen sind die Kennlinien beider Bauteilreihen in gleicher Farbe in Abbildung 11.9 dargestellt. Die unterschiedliche Größe der Leckströme lässt sich auf die Verwendung von PEDOT:PSS bzw. HIL als Lochinjektionsschicht zurückführen. Es ist zu erkennen, dass die Kennlinien im Fall der Dickenänderung der 2. Schicht, d.h. HTM-C bzw. TH-B ein identisches Verhalten zeigen. Damit führt eine gleiche energetische Grenzflächensituation zu ein und demselben schichtdickenabhängigen Stromspannungsverhalten.

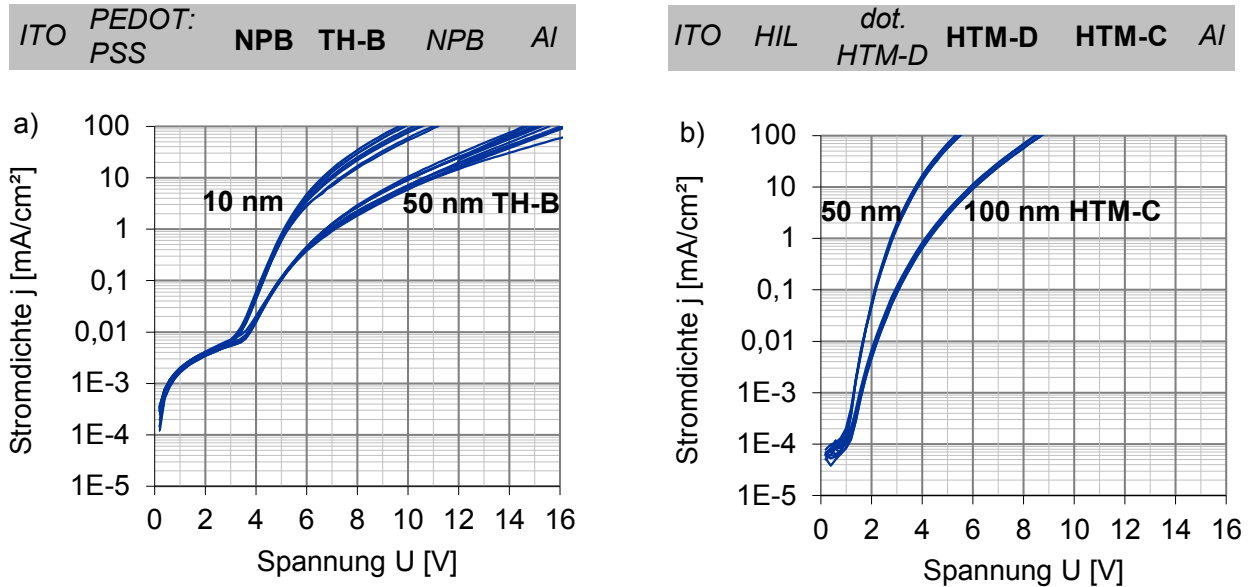


Abbildung 11.9: a) Kennlinien der hole-only-Bauteile, bei denen eine Schichtdickenvariation der TH-B-Schicht durchgeführt wurde. b) Kennlinien der Bauteile, die die Materialkombination HTM-D|HTM-C enthalten. Hier wurde eine Schichtdickenvariation der HTM-C-Schicht durchgeführt. Die Bauteilstruktur ist jeweils in einem grauen Kasten oberhalb der Kennlinien dargestellt. In beiden Fällen liegt energetisch eine fast identische Situation an der relevanten Grenzfläche vor, die zu einem gleichen Verhalten der Kennlinien im Fall einer Schichtdickenvariation führt.

11.7 Fall 4: Barriere „nach oben“, Bandverbiegung „nach oben“

Da TEG-B ein geringeres Ionisationspotential jedoch eine größere Austrittsarbeit als HTM-B aufweist, bildet sich an der HTM-B|TEG-B-Grenzfläche Szenario 4, d.h. eine Barriere „nach oben“ und eine Bandverbiegung „nach oben“ aus. Zur gleichen Klasse gehören noch Bauteile mit folgenden Materialkombinationen: HTM-C|TEG-B, HTM-D|TEG-B, HTM-A|TEG-B und HTM-A|HTM-D. Die entsprechenden Kennlinien bei Schichtdickenvariation sind in Abbildung 11.10 gezeigt. Es ist deutlich zu erkennen, dass keine Einsatzspannungsverschiebung sondern eine sehr starke Aufspaltung der Kennlinien im Bereich hoher Stromdichten beobachtet werden kann. Weiterhin lässt sich feststellen, dass im Fall einer Barriere „nach oben“ und einer Bandverbiegung „nach oben“ im Allgemeinen sehr flache Kennlinien gemessen werden können. Eine kleine Ausnahme hierzu stellt die Bauteilklasse mit der Materialkombination HTM-A|HTM-D dar. Die entsprechenden Kennlinien sind

Fall 4: Barriere „nach oben“, Bandverbiegung „nach oben“

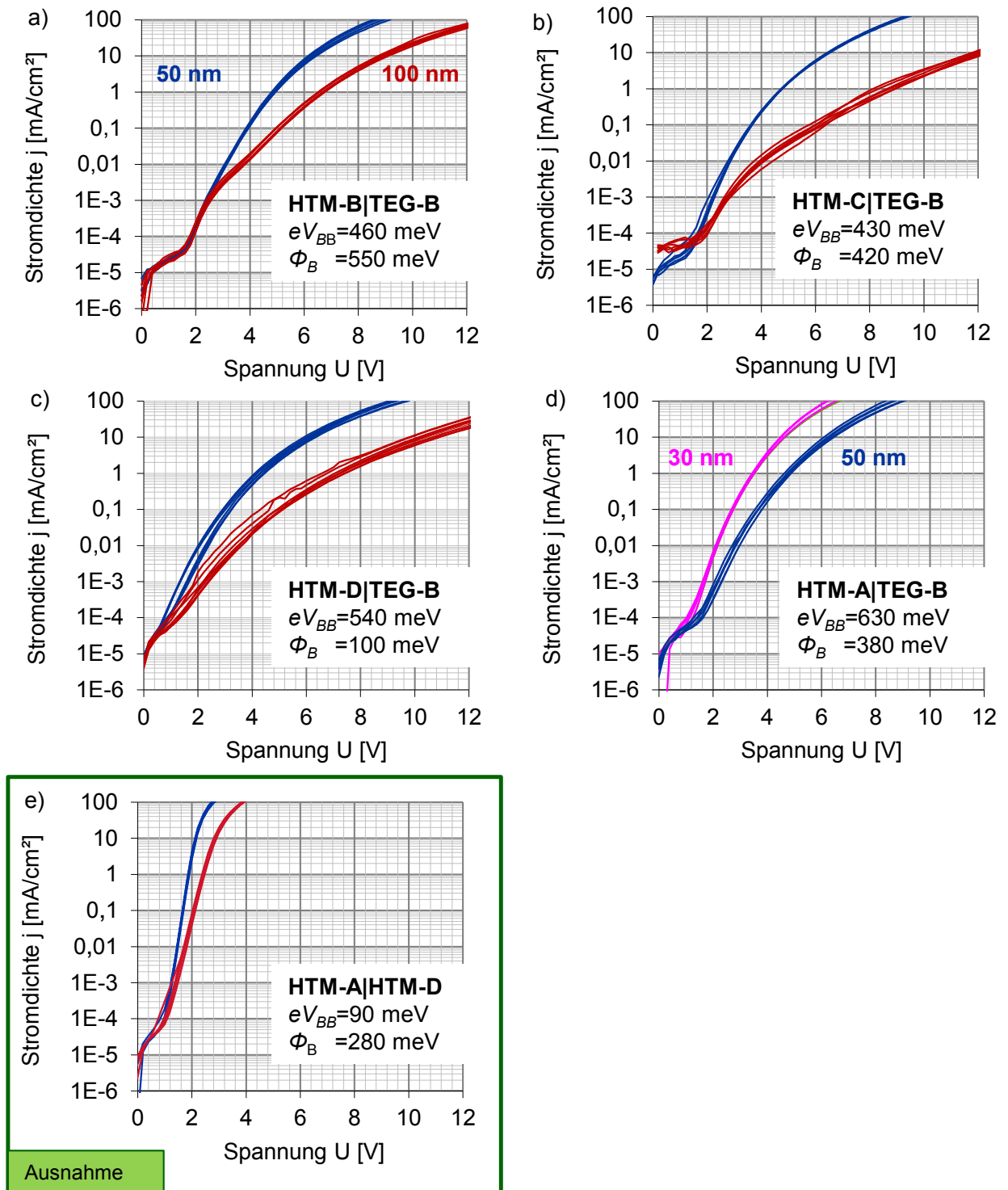


Abbildung 11.10: Kennlinien aller Bauteile, bei denen sich an der Grenzfläche eine Barriere „nach oben“ und eine Bandverbiegung „nach oben“ ausbilden (Fall 4). Die Dicke der zweiten Schicht wurde zwischen 50 nm (blau) und 100 nm (rot) variiert. Eine Ausnahme liegt im Fall HTM-A|TEG-B vor. Hier wurde die Dicke der zweiten Schicht nur zwischen 30 nm und 50 nm variiert, da die Kennlinien mit 100 nm dicker TEG-B-Schicht außerhalb des Messbereichs lagen. Für jedes Bauteil ist jeweils die Abfolge der entscheidenden Schichten sowie die mittels Andersonmodell vorhergesagte Größe der Injektionsbarriere und der Bandverbiegung aufgeführt.

eher steil. Hierbei sollte allerdings auch beachtet werden, dass nur eine kleine Barriere und eine geringe Bandverbiegung mittels der Andersonregel vorhergesagt wurden.

11.8 Der Spezialfall: Die schichtdickenabhängige Einsatzspannungsverschiebung

Im Teil I dieser Arbeit konnte herausgearbeitet werden, dass das Vorliegen einer Bandverbiegung „nach oben“ ein notwendiges Kriterium für das Auftreten der Einsatzspannungsverschiebung darstellt. In beiden Fällen des Teils I mit Einsatzspannungsverschiebung wurde beobachtet, dass neben der Bandverbiegung „nach oben“ noch eine Barriere „nach unten“ vorliegt.

In Kapitel 11.6 im vorliegenden Teil II hat sich jedoch gezeigt, dass eine solche energetische Grenzflächensituation (Barriere „nach unten“ Bandverbiegung „nach oben“) nicht immer automatisch zu einer Einsatzspannungsverschiebung führt. Kapitel 11.7 hat aber auch verdeutlicht, dass das alleinige Vorliegen einer Bandverbiegung „nach oben“ und einer Barriere „nach oben“, in keinem der untersuchten Fälle zu einer Einsatzspannungsverschiebung führt.

Somit lässt sich herausarbeiten, dass die energetische Situation an der Grenzfläche *Bandverbiegung „nach unten“ und Barriere „nach oben“* eine notwendige Voraussetzung für die Beobachtung einer schichtdickenabhängigen Einsatzspannungsverschiebung darstellt. Um nun ein Verständnis dafür zu erlangen, welches Kriterium zusätzlich gegeben sein muss, damit die Einsatzspannungsverschiebung auftritt, sind alle in dieser Arbeit untersuchten Beispiele mit Einsatzspannungsverschiebung in Abbildung 11.11 gesammelt dargestellt. Ebenfalls sind die Größe der Injektionsbarriere und der Bandverbiegung, die Schichtdickenvariation sowie der entsprechende Betrag der Einsatzspannungsverschiebung dokumentiert. Bei Betrachtung der vier Beispiele fällt auf, dass stets die Injektionsbarriere kleiner als oder maximal genauso groß wie die Bandverbiegung ist. Damit scheint dies die hinreichende Bedingung zu sein, um die Einsatzspannungsverschiebung beobachten zu können. Um diese These zu überprüfen, soll nochmal der Fokus auf alle Fälle gelenkt werden, bei denen zwar eine Barriere nach unten und eine Bandverbiegung nach oben vorliegt, bei denen aber keine Einsatzspannungsverschiebung auftritt. Diese sind in Abbildung 11.8 zu finden. Hier bestätigt sich, dass jeweils der Betrag der Bandverbiegung kleiner als die Injektionsbarriere ist.

Des Weiteren lässt sich sagen, dass im Fall der HTM-A|TH-A- und der NPB|TH-A-Grenzflächen die Injektionsbarriere sowie die Bandverbiegung deutlich größer als im Fall der HTM-D|HTM-C sowie der HTM-C|HTM-B-Grenzflächen sind. In den vier aufgezählten Beispielen wurde jedoch nicht immer dieselbe Dickenänderung Δd vorgenommen. Um dennoch eine Vergleichbarkeit zwischen den vier Fällen herzustellen, wurde der Verschiebungsparameter S eingeführt. Für S gilt:

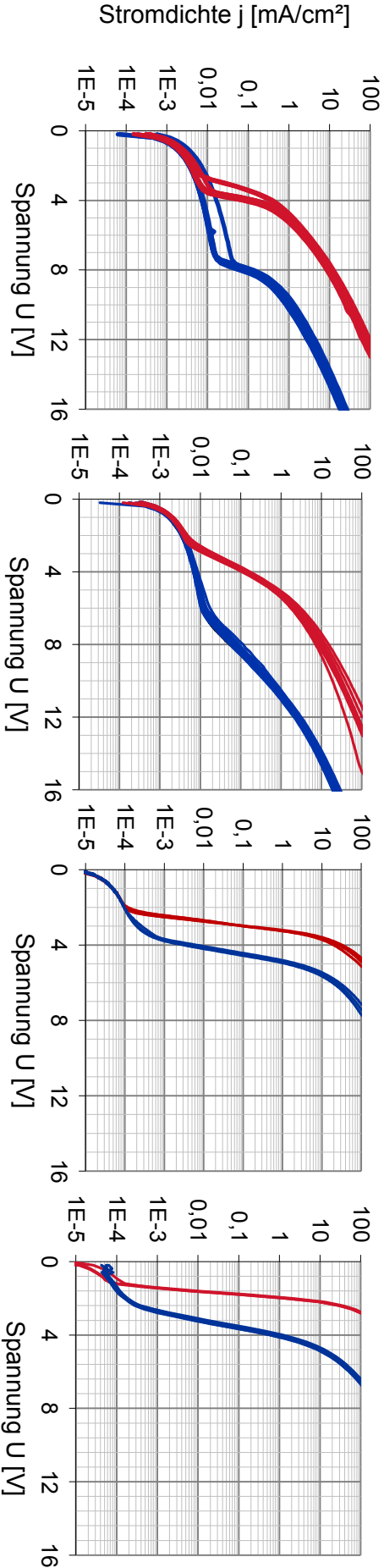
$$S = \frac{\Delta U}{\Delta d} \quad (11.1)$$

Beim Vergleich der Verschiebungsparameter in Abbildung 11.11 fällt auf, dass die Stärke der Einsatzspannungsverschiebung mit der Größe der Injektionsbarriere und der Bandverbiegung korreliert. Je größer der Austrittsarbeitsunterschied und die Fermineveaudif-



ferenz der Materialien vor Kontakt ist, desto stärker ist die Einsatzspannungsverschiebung ausgeprägt.

HTM-A TH-A	NPB TH-A	HTM-A HTM-B	HTM-A HTM-C
Barriere: 450 meV	530 meV	170 meV	40 meV
Bandverbiegung: 670 meV	560 meV	170 meV	200 meV
(Experiment)	(Experiment)	(Andersonregel)	(Andersonregel)



ΔU :	3,8 V	3,6 V	1,5 V	1,1 V
$\Delta U/\Delta d$:	9,5·10 ⁻² V/nm	9,0·10 ⁻² V/nm	1,5·10 ⁻² V/nm	7,3·10 ⁻³ V/nm

Abbildung 11.11: Zusammenstellung aller Kennlinien, bei denen eine schichtdickenabhängige Einsatzspannungsverschiebung beobachtet wurde. Es handelt sich jeweils um hole-only-Bauteile, die im Laufe der Arbeit schon gezeigt wurden. Für jeden Fall wurde aus der Schichtdickenänderung und der Einsatzspannungsverschiebung der Verschiebungsparameter S berechnet. Ebenfalls ist die Größe der Bandverbiegung und der Injektionsbarriere an der relevanten Grenzfläche mit angegeben. Hierbei ist zu beachten, dass im Fall der mittels Photoemission bestimmten Bandverbiegungen auf Grund der besseren Vergleichbarkeit stets die Potentialabfälle in den Raumladungszonen beider Phasen notiert sind.

12 Zusammenfassung

Organische Leuchtdioden sind längst kein reines Laborprodukt mehr, sondern haben Einzug in kommerziell erhältlichen Produkten gehalten: Für kontrastreiche, messerscharfe Bilder mit sattem Schwarz setzen viele Smartphonehersteller auf OLED-Displays. Aber auch OLED-Fernseher und OLED-Leuchten sind im Handel erhältlich. Trotz ihrer heutigen Marktreife und dem bisherigen breiten Erkenntnisstand in der organischen Elektronik zeigen diese modernen Vielschichtbauteile so manches noch ungeklärte Verhalten im Betrieb. Eines dieser Phänomene, nämlich die schichtdickenabhängige Einsatzspannungsverschiebung, war Untersuchungsgrundlage dieser Arbeit.

Startpunkt der Arbeit waren zwei OLEDs, die sich nur in ihrer Emissionsschicht unterschieden. Die Emissionsschicht bestand aus 10 % eines Triplett-Emitters, der jeweils in ein Matrixmaterial eingebettet war. Wurde das von der Merck KGaA hergestellte TH-A verwendet, so führte eine Schichtdickenänderung der Emissionsschicht zu einer drastischen Verschiebung der Einsatzspannung in den Strom-Spannungs-Kennlinien. Der Einsatz von TH-B, einem Isomer zu TH-A, rief dagegen im Fall einer Schichtdickenvariation keinerlei Veränderung der Einsatzspannung hervor. Aufgabe in dieser Arbeit war es nun, anhand der beiden Bauteile den Effekt näher zu untersuchen. Ein Augenmerk sollte hierbei vor allem auf den Einfluss der Grenzflächenanpassung auf das Strom-Spannungsverhalten gelegt werden.

In einem ersten Schritt wurde eine Vereinfachung des ursprünglichen Bauteilaufbaus durchgeführt, um möglichst einfach konzipierte OLEDs als weitere Untersuchungsgrundlage herauszuarbeiten. So wurde die Dotierung der Emissionsschicht sowie der Lochtransportschicht entfernt. Statt einer dotierten Elektronentransportschicht wurden die beiden Materialien als getrennte Schichten eingeführt. Ebenso wurde das merckei-gene Lochtransportmaterial durch NPB ausgetauscht. Nach wie vor zeigten Bauteile mit TH-A, nicht jedoch solche mit TH-B als Emissionsschicht, eine schichtdickenabhängige Einsatzspannungsverschiebung. Der Schichtaufbau der bipolaren Modellbauteile lautete: ITO | PEDOT:PSS | NPB | TH-A bzw. TH-B | ETM | Liq | Al.

Die Materialien der funktionalen Schichten der Modellbauteile wurden mittels Photoelektronenspektroskopie charakterisiert. Von besonderem Interesse hierbei war die Lage des Fermi-niveaus in der Energielücke und das Ionisationspotential. Es zeigte sich, dass aufgedampfte Schichten der beiden Isomere TH-A und TH-B trotz der großen chemischen Ähnlichkeit der Moleküle deutliche Unterschiede in den elektronischen Eigenschaften aufweisen. So wurde für TH-A ein ca. 300 meV größeres Ionisationspotential und eine nähere Lage des Fermi-niveaus am HOMO als im Fall von TH-B ermittelt. Der Ionisationspotentialunterschied konnte mittels „Photoelectron Yield Spectroscopy“ verifiziert werden.

Da es in der Literatur Beispiele gibt, bei denen die Molekülorientierung in aufgedampften Filmen zu signifikanten Unterschieden im Ionisationspotential führt, wurden winkelabhängige IR-Messungen an TH-A- und TH-B-Schichten durchgeführt. Hierfür konnte

zunächst bestätigt werden, dass der Ionisationspotentialunterschied der beiden aufgedampften Isomerschichten auch auf Silizium, dem für IR-Untersuchungen benötigten Substrat, besteht. Der Vergleich der experimentellen Transmissionsspektren mit den simulierten Spektren einer jeweils anisotropen Schicht zeigte nur eine sehr sehr schwach ausgeprägte Vorzugsorientierung, die im Fall von TH-B (keine Einsatzspannungsverschiebung) etwas stärker als bei TH-A wahrzunehmen ist. Damit ließ sich der Ionisationspotentialunterschied nicht auf ein unterschiedliches Aufwuchsverhalten zurückführen. Mit Hilfe des mittleren Dipolmoments von TH-A wurde der Anteil an Molekülen zu 21 % berechnet, die orientiert sein müssten, um eine entsprechende Einsatzspannungsverschiebung hervorzurufen. Damit schied eine Vorzugsorientierung als Ursache für das Einsatzspannungsphänomen aus.


Mit Hilfe einer komplexen Schichtdickenvariation und entsprechenden Strom-Spannungsmessungen wurde der Verlauf des elektrochemischen Potentials in den einzelnen Schichten der Modellbauteile bestimmt. Es zeigte sich, dass der Spannungsverlauf in jeder Schicht (NPB, TH-A, TH-B und ETM) einem Potenzgesetz folgt ($U \sim \alpha d^\beta$). Für jede der vier Schichten wurde der stromdichteabhängige Verlauf des Steigungskoeffizienten α und des Krümmungsexponenten β ermittelt. Des Weiteren wurde ein Drift-Diffusionsmodell aufgestellt mit Hilfe dessen $\alpha(j)$ - und $\beta(j)$ -Verläufe simuliert werden konnten. Die Anpassung dieser berechneten an die experimentell bestimmten Verläufe ermöglichte die Bestimmung des Betriebsmodus der Schicht, der Ladungsträgerkonzentration am Schichtkontakt und der Beweglichkeit der Majoritätsladungsträger. Die für NPB bestimmte Beweglichkeit von $8.0 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ stimmt gut mit Werten aus der Literatur überein und verdeutlicht damit die Güte des Modells bzw. der Anpassung. Außerdem wurde gezeigt, dass die Injektionsschichten NPB und ETM im ohmsch gesättigten Modus arbeiten. Dies ist verwunderlich, da herausgearbeitet wurde, dass für eine möglichst hohe Effizienz das Bauteil im SCLC gesättigten Betrieb arbeiten sollte. Im Fall der TH-A Schicht war es nicht möglich die experimentellen $\alpha(j)$ - und $\beta(j)$ - Verläufe mit ein und demselben Parametersatz zu beschreiben. Eine Erhöhung der Injektionsbarriere (=Reduktion der Ladungsträgerkonzentration am Kontakt) führte nicht zu dem gemessenen Verlauf. Damit wurde gezeigt, dass eine Injektionsbarriere alleine nicht - wie in der Literatur vermutet [15] - zu einer Einsatzspannungsverschiebung führt. Eine Anpassung der experimentellen Daten war dennoch durch Modifikation des Drift-Diffusionsmodells möglich: Ein Grenzflächenfeld, das physikalisch beispielsweise dem Vorhandensein einer Raumladungszone oder einem Grenzflächendipol entspricht, musste eingefügt werden. Die Simulation von IU-Kennlinien der beiden Modellbauteile auf Basis des in dieser Arbeit verwendeten erweiterten Drift-Diffusionsmodells zeigt, dass es mit zusätzlichem Grenzflächenfeld zu einer schichtdickenabhängigen Einsatzspannung kommt. Existiert dagegen kein zusätzliches Grenzflächenfeld, bleibt die Einsatzspannung bei Schichtdickenvariation unverändert.

Mit Hilfe von Photoelektronenspektroskopie wurde die energetische Anpassung an den NPB|TH- und den TH-ETM-Grenzflächen untersucht, um eventuell eine Ursache des Grenzflächenfeldes in Fall der TH-A-Schicht zu finden. An den TH-A-Grenzflächen wurden nur kleine Dipole, jedoch eine ausgeprägte Bandverbiegung nach oben an der NPB|TH-A- bzw. eine Bandverbiegung „nach unten“ an der TH-A|ETM-Grenzfläche bestimmt. Der Potentialabfall in der Raumladungszone an der lochinjizierenden NPB|TH-A-Grenzfläche entspricht einem elektrischen Feld, dessen Wert sehr gut mit der Größe des Grenzflächenfeldes übereinstimmt, das zur Anpassung der $\alpha(j)$ -und der $\beta(j)$ -Verläufe

von TH-A benötigt wurde. Im Gegensatz dazu wurden an den TH-B-Modellgrenzflächen jeweils ein quasi Flachbandfall und kleinere Loch- und Elektroneninjektionsbarrieren gemessen. Damit wurde deutlich, dass die Ausbildung einer Bandverbiegung „nach oben“ eine entscheidende Rolle bei Auftreten der Einsatzspannungsverschiebung spielt. Hierbei durfte jedoch die bipolare Natur der Bauteile und damit die Vorgänge an der TH-A|ETM-Grenzfläche nicht vernachlässigt werden. Aus diesem Grund wurde eine weitere Bauteilvereinfachung durchgeführt. Indem die Elektroneninjektions- und -transportschicht durch eine zusätzliche NPB-Schicht ersetzt wurden, entstanden hole-only-Bauteile. Hierbei konnte sogar eine noch stärkere Einsatzspannungsverschiebung als bei den bipolaren Bauteilen im Fall der TH-A-Dickenvariation gemessen werden. Die TH-B-hole-only-Bauteile zeigten nach wie vor keine Veränderung der Einsatzspannung. Dieser Vereinfachungsschritt bestätigte, dass eindeutig die energetische Situation an der NPB|TH-A-Grenzfläche und damit auf jeden Fall die Bandverbiegung nach oben und eventuell eine große Injektionsbarriere für die Einsatzspannungsverschiebung verantwortlich ist. Um diese These zu überprüfen, wurde in den hole-only-Bauteilen NPB durch das Lochtransportmaterial HTM-A ersetzt. Auch hier führte die TH-A-Dickenänderung zu einer Einsatzspannungsverschiebung. An der HTM-A|TH-A-Grenzfläche konnte ebenfalls eine große Injektionsbarriere und eine Bandverbiegung „nach oben“ in der TH-A-Phase gemessen werden.

Nachdem im Teil I dieser Arbeit herausgearbeitet werden konnte, dass die schichtdickenabhängige Einsatzspannungsverschiebung durch eine Bandverbiegung „nach oben“ und eventuell zusätzlich durch eine Injektionsbarriere „nach unten“ an der Grenzfläche hervorgerufen wird, wurden im Teil II die Auswirkungen verschiedener Grenzflächenszenarien auf das Strom-Spannungsverhalten von hole-only-Bauteilen systematisch untersucht. Hierbei zeigte sich, dass das Vorhandensein einer Bandverbiegung „nach unten“ unabhängig von Richtung und Größe der Barriere generell zu sehr steilen IU-Kennlinien führt, die bei Schichtdickenvariation nur eine sehr schwache Aufspaltung im Bereich sehr hoher Stromdichten zeigen. Anders sieht es bei Vorliegen einer Barriere „nach oben“ und einer Bandverbiegung „nach oben“ aus. In diesem Fall werden sehr flache Kennlinien gemessen, die bei einer Schichtdickenvariation zwar dieselbe Einsatzspannung, jedoch ein deutliches Aufspaltungsverhalten im oberen Stromdichtebereich aufweisen. Diese Gruppe von Bauteilen hat gezeigt, dass eine Bandverbiegung „nach oben“ allein nicht genügt, um die Einsatzspannungsverschiebung auszulösen. Liegt dagegen eine Barriere „nach unten“ und eine Bandverbiegung „nach oben“ vor (wie es auch im Teil I an der NPB|TH-A- und der HTM-A|TH-A-Grenzfläche gemessen wurden), führt dies nur dann zur Einsatzspannungsverschiebung wenn die Bandverbiegung mindestens so groß wie die Barriere ist. Weiterhin wurde deutlich, dass die schichtdickenabhängige Einsatzspannungsverschiebung mit der Größe von Barriere und Bandverbiegung skaliert.

Damit wurde in dieser Arbeit gezeigt, dass bei der Konstruktion einer OLED nicht nur die relative Lage der Transportniveaus HOMO und LUMO der Materialien zueinander, sondern vor allem auch die relativen Fermi-niveaupositionen der Materialien vor Kontakt eine entscheidende Rolle hinsichtlich der Bauteilperformance spielen. Je nach Austritts-arbeitsdifferenz kann sich eben die unerwünschte Bandverbiegung „nach oben“ bilden, die entweder die IU-Kennlinien abflacht oder zur Einsatzspannungsverschiebung führt. Mit diesem Wissen ist es also möglich, allein durch die Kenntnis der intrinsischen Ma-



terialeigenschaften Ionisationspotential und Austrittsarbeit Vorhersagen über das Strom-Spannungsverhalten des Bauteils zu treffen.

13 Ausblick

In dieser Arbeit konnte herausgearbeitet werden, welches Grenzflächenszenario die Strom-Spannungskennlinien in hole-only-Bauteilen wie beeinflusst. In einem nächsten Schritt stellt sich allerdings die Frage, warum das so ist. Wieso führt gerade die Kombination einer Injektionsbarriere „nach unten“ mit einer Bandverbiegung „nach oben“ zu der schichtdickenabhängigen Einsatzspannungsverschiebung. An dieser Stelle könnten weiterführende Untersuchungen ansetzen. Es wäre wichtig, den Potentialverlauf von elektrischem, chemischen und elektrochemischen Potential im gesamten Bauteil im Betrieb zu kennen und ebenfalls zu wissen, wie sich die entsprechenden Felder bzw. Ladungsträgerdichten im Bauteil während des Betriebs verhalten. Hierzu müssten Drift-Diffusionssimulationen von Strom-Spannungskennlinien durchgeführt werden, die die Ausbildung von Raumladungszonen mit einbeziehen. Ein entsprechender Ansatz hierzu muss auf der Konsistenz von in-operando Banddiagrammen basieren. Wichtig wäre dabei, dass eine Raumladungszone nicht „künstlich“ eingeführt werden muss, sondern sich automatisch aus den verschiedenen Austrittsarbeiten der Materialien benachbarter Schichten ergibt.

Ein entscheidender Meilenstein für zukünftige Forschung liegt auch in der Aufklärung der Struktur-Eigenschaftsbeziehung organischer Halbleitermaterialien. Hiermit ist das Wissen darum gemeint, durch welche Modifikationen in der chemischen Struktur die elektronischen Materialeigenschaften (in der aufgedampften Schicht) wie beeinflusst werden können. In dieser Arbeit wurde zum Beispiel schon an zwei Isomeren (TH-A und TH-B sowie HTM-A und HTM-B) gezeigt, dass allein die Anbindung einer Seitengruppe über eine andere Position zu massiven Änderungen des Ionisationspotentials und der Austrittsarbeit im aufgedampften Film führt. An diese Arbeit anschließende Experimente könnten sich weiter mit der Ursache für die verschiedenen Eigenschaften von aufgedampften TH-A- und TH-B-Schichten befassen. Es ist z.B. bekannt, dass die in dieser Arbeit gezeigten Standardbauteile mit TH-A als Emissionsschicht keine schichtdickenabhängige Einsatzspannung zeigen, wenn alle Schichten lösungsprozessiert sind. Somit wäre es interessant, die Eigenschaften von lösungsprozessierten TH-A bzw.-B-Schichten untereinander bzw. mit ihren aufgedampften Pendanten zu vergleichen. Beim Aufbringen der Schicht aus Lösung üben die einzelnen Moleküle nur einen geringen bis gar keinen Einfluss während des Schichtbildungsprozesses aufeinander aus. Um ein solches Verhalten nachzustellen, wäre es denkbar aufgedampfte TH-A- und TH-B-Schichten unter kontrollierter Atmosphäre (am besten in N_2) über ihrer Glastemperatur aufzuheizen und rasch wieder abkühlen. Auf diese Weise wird den Molekülen Energie zugeführt und die einzelnen Moleküle spüren den Einfluss der übrigen Moleküle in der Schicht nicht mehr. Damit würde eine ähnliche Situation wie bei der Prozessierung aus Lösung herbeigeführt. Die geheizten Schichten müssten mittels UPS charakterisiert werden. Von Interesse wäre zu wissen, ob nun veränderte Austrittsarbeiten und Ionisationspotentiale gemessen werden.

Literaturverzeichnis

- [1] Pochettino, A.; *Sul comportamento foto-elettrico dell' antracene*; Rendiconti / Accademia Nazionale dei Lincei, Roma, Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali; 15, (1906), 355
- [2] <http://www.samsung.com/de/consumer/mobile-devices/smartphones/>, abgerufen: 12.10.2016
- [3] http://www.displaymate.com/Galaxy_Note4_ShootOut_1.htm, abgerufen: 12.10.2016
- [4] Pope, M., Kallmann, H. P und Magnante, P; *Electroluminescence in Organic Crystals*; The Journal of Chemical Physics; 38 (8), (1963), 2042
- [5] Helfrich, W. und Schneider, W. G.; *Recombination Radiation in Anthracene Crystals*; Physical Review Letters; 14, (1965), 229
- [6] Williams, D. und Schadt, M.; *A simple organic electroluminescent diode*; Proceedings of the IEEE; 58 (3), (1970), 476
- [7] Chiang, C. K., Fincher, C. R., Park, Y. W., Heeger, A. J., Shirakawa, H., Louis, E. J., Gau, S. C. und MacDiarmid, A. G.; *Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene*; Physical Review Letters; 39, (1977), 1098
- [8] Tang, C. W. und VanSlyke, S. A.; *Organic electroluminescent diodes*; Applied Physics Letters; 51 (12), (1987), 913
- [9] Sekitani, T., Zschieschang, U., Klauk, H. und Someya, T.; *Flexible organic transistors and circuits with extreme bending stability*; Nature Materials; 9 (12), (2010), 1015
- [10] Meyer, J., Görrn, P., Hamwi, S., Johannes, H.-H., Riedl, T. und Kowalsky, W.; *Indium-free transparent organic light emitting diodes with Al doped ZnO electrodes grown by atomic layer and pulsed laser deposition*; Applied Physics Letters; 93 (7), 073308
- [11] Kim, Y. H., Lee, J., Hofmann, S., Gather, M. C., Müller-Meskamp, L. und Leo, K.; *Achieving High Efficiency and Improved Stability in ITO-Free Transparent Organic Light-Emitting Diodes with Conductive Polymer Electrodes*; Advanced Functional Materials; 23 (30), (2013), 3763
- [12] Schrimpf, G.; *Merck investiert 30 Mio € in neue OLED-Produktionsanlage in Darmstadt*; <http://www.merck.de/de/presse/extNewsDetail.html?newsId=-D2165C3B5E1DB03FC1257E6900252AF3&newsType=1>, abgerufen: 13.01.2016 (2015)
- [13] Wang, G.-F., Tao, X.-M. und Wang, R.-X.; *Fabrication and characterization of OLEDs using PEDOT:PSS and MWCNT nanocomposites*; Composites Science and Technology; 68 (14), (2008), 2837 ; nanocomposites - Processing, Characterization, Pro-

- perties, Applications and Modelling, selected papers from Nanocomposite Special Symposium of ACCM-5, with regular papers
- [14] Nguyen, T., Rendu, P. L., Long, P. und Vos, S. D.; *Chemical and thermal treatment of PEDOT:PSS thin films for use in organic light emitting diodes*; Surface and Coatings Technology; 180-181, (2004), 646 ; proceedings of Symposium G on Protective Coatings and Thin Films-03, of the E-MRS 2003 Spring Conference
 - [15] Pfeiffer, M., Leo, K., Zhou, X., Huang, J., Hofmann, M., Werner, A. und Blochwitz-Nimoth, J.; *Doped organic semiconductors: Physics and application in light emitting diodes*; Organic Electronics; 4 (2-3), (2003), 89 ; high Efficiency Light Emitters
 - [16] Tokito, S., Noda, K. und Taga, Y.; *Metal oxides as a hole-injecting layer for an organic electroluminescent device*; Journal of Physics D: Applied Physics; 29 (11), (1996), 2750
 - [17] Parker, I. D.; *Carrier tunneling and device characteristics in polymer light-emitting diodes*; Journal of Applied Physics; 75 (3), (1994), 1656
 - [18] Paasch, G., Nesterov, A. und Scheinert, S.; *Simulation of organic light emitting diodes: influence of charges localized near the electrodes*; Synthetic Metals; 139 (2), (2003), 425
 - [19] Berleb, S., Brütting, W. und Paasch, G.; *Interfacial charges and electric field distribution in organic hetero-layer light-emitting devices*; Organic Electronics; 1 (1), (2000), 41
 - [20] Brütting, W. und Rieß, W.; *Grundlagen der organischen Halbleiter*; Physik Journal; 7 (5), (2008), 33
 - [21] Ishii, H., Sugiyama, K., Ito, E. und Seki, K.; *Energy Level Alignment and Interfacial Electronic Structures at Organic/Metal and Organic/Organic Interfaces*; Advanced Materials; 11 (8), (1999), 605
 - [22] https://www.iapp.de/organische-elektronik.de/?Grundlagen:Warum_Kohlenstoff%3F
 - [23] Schmechel, R. und Melzer, C.; *Skript zur Vorlesung Organische Halbleiter, WS 2010/2011*; FB Material- Geowissenschaften, FG Elektronische Materialeigenschaften, TU-Darmstadt
 - [24] Männig, B., Pfeiffer, M., Nollau, A., Zhou, X., Leo, K. und Simon, P.; *Controlled p -type doping of polycrystalline and amorphous organic layers: Self-consistent description of conductivity and field-effect mobility by a microscopic percolation model*; Physical Review B; 64, (2001), 195208
 - [25] Schmechel, R.; *Hopping transport in doped organic semiconductors: A theoretical approach and its application to p-doped zinc-phthalocyanine*; Journal of Applied Physics; 93 (8), (2003), 4653
 - [26] Thuselt, F.; *Physik der Halbleiterbauelemente*; Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (2005)
 - [27] Kröger, M., Hamwi, S., Meyer, J., Riedl, T., Kowalsky, W. und Kahn, A.; *P-type doping of organic wide band gap materials by transition metal oxides: A case-study on Molybdenum trioxide*; Organic Electronics; 10 (5), (2009), 932

-
- [28] Hill, I., Kahn, A., Soos, Z., Pascal, R. und Jr; *Charge-separation energy in films of π -conjugated organic molecules*; Chemical Physics Letters; 327 (3-4), (2000), 181
- [29] Salaneck, W. R.; *Intermolecular Relaxation Energies in Anthracene*; Physical Review Letters; 40, (1978), 60
- [30] Zahn, D. R., Gavrilu, G. N. und Gorgoi, M.; *The transport gap of organic semiconductors studied using the combination of direct and inverse photoemission*; Chemical Physics; 325 (1), (2006), 99
- [31] Bässler, H. und Köhler, A.; *Charge Transport in Organic Semiconductors*; 1–65; Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg (2012)
- [32] Djurovich, P. I., Mayo, E. I., Forrest, S. R. und Thompson, M. E.; *Measurement of the lowest unoccupied molecular orbital energies of molecular organic semiconductors*; Organic Electronics; 10 (3), (2009), 515
- [33] Mankel, E.; *Elektronische Eigenschaften von Heterosystemen organischer und anorganischer Halbleiter: Präparation, Modifikation und Charakterisierung von Grenzflächen und Kompositen*; Dissertation; TU Darmstadt (2011)
- [34] Yoshida, H.; *Near-ultraviolet inverse photoemission spectroscopy using ultra-low energy electrons*; Chemical Physics Letters; 539-540, (2012), 180
- [35] Krause, S., Casu, M. B., Schöll, A. und Umbach, E.; *Determination of transport levels of organic semiconductors by UPS and IPS*; New Journal of Physics; 10 (8), (2008), 085001
- [36] Qin, D. und Zhang, J.; *Organic Light-Emitting Devices*; Kapitel Dashan Qin and Jidong Zhang (2012). The Advanced Charge Injection Techniques Towards the Fabrication of High-Power Organic Light Emitting Diodes, Organic Light Emitting Devices, Prof. Jai Singh (Ed.), InTech, DOI: 10.5772/52446. Available from: <http://www.intechopen.com/books/organic-light-emitting-devices/the-advanced-charge-injection-techniques-towards-the-fabrication-of-high-power-organic-light-emittin>, 143–176; InTech (2012)
- [37] Morita, S., Zakhidov, A. A. und Yoshino, K.; *Doping effect of buckminsterfullerene in conducting polymer: Change of absorption spectrum and quenching of luminescence*; Solid State Communications; 82 (4), (1992), 249
- [38] Djuricic, A., Lau, T., Lam, L. und Chan, W.; *Influence of atmospheric exposure of tris (8-hydroxyquinoline) aluminum (Alq3): a photoluminescence and absorption study*; Applied Physics A; 78 (3), (2004), 375
- [39] Hein, C.; *Grenzflächen organischer Halbleiter*; Diplomarbeit; TU Darmstadt (2007)
- [40] Mankel, E.; *Präparation und Charakterisierung von II-VI-Halbleiter-Phthalocyanin-Kompositstrukturen*; Diplomarbeit; TU-Darmstadt (2005)
- [41] Hein, C.; *Anpassung der elektronischen Struktur an organischen Heterokontakten*; Dissertation; TU Darmstadt (2012)
- [42] Kahn, A., Koch, N. und Gao, W.; *Electronic structure and electrical properties of interfaces between metals and π -conjugated molecular films*; Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics; 41 (21), (2003), 2529

-
- [43] Schwieger, T., Knupfer, M., Gao, W. und Kahn, A.; *Direct and inverse photoemission spectroscopy studies of potassium intercalated films of two organic semiconductors*; Applied Physics Letters; 83 (3), (2003), 500
- [44] Ottinger, O. M.; *Modellierung der Ladungsträgerinjektion und des Raumladungsaufbaus in organischen Dioden*; Dissertation; Technische Universität Darmstadt (2012)
- [45] Abkowitz, M. A., Mizes, H. A. und Facci, J. S.; *Emission limited injection by thermally assisted tunneling into a trap-free transport polymer*; Applied Physics Letters; 66 (10), (1995), 1288
- [46] Fischer, T.; *Platin(II)- und Iridium(III)-Triplet-Emitter für OLED-Anwendungen – Detaillierte Charakterisierung ihrer Lumineszenzeigenschaften*; Dissertation; Universität Regensburg (2010)
- [47] Yersin, H.; *Triplet Emitters for OLED Applications. Mechanisms of Exciton Trapping and Control of Emission Properties*; 1–26; Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg (2004)
- [48] Aziz, H., und Popovic, Z. D.; *Degradation Phenomena in Small-Molecule Organic Light-Emitting Devices*; Chemistry of Materials; 16 (23), (2004), 4522
- [49] Wang, Z. B., Helander, M. G., Qiu, J., Liu, Z. W., Greiner, M. T. und Lu, Z. H.; *Direct hole injection in to 4,4'-N,N'-dicarbazole-biphenyl: A simple pathway to achieve efficient organic light emitting diodes*; Journal of Applied Physics; 108 (2), 024510
- [50] You, H., Dai, Y., Zhang, Z. und Ma, D.; *Improved performances of organic light-emitting diodes with metal oxide as anode buffer*; Journal of Applied Physics; 101 (2), 026105
- [51] Meyer, J., Hamwi, S., Kröger, M., Kowalsky, W., Riedl, T. und Kahn, A.; *Transition Metal Oxides for Organic Electronics: Energetics, Device Physics and Applications*; Advanced Materials; 24 (40), (2012), 5408
- [52] Schlaf, R., Parkinson, B. A., Lee, P. A., Nebesny, K. W., Jabbour, G., Kippelen, B., Peyghambarian, N. und Armstrong, N. R.; *Photoemission spectroscopy of LiF coated Al and Pt electrodes*; Journal of Applied Physics; 84 (12), (1998), 6729
- [53] Heil, H., Steiger, J., Karg, S., Gastel, M., Ortner, H., von Seggern, H. und Stößel, M.; *Mechanisms of injection enhancement in organic light-emitting diodes through an Al/LiF electrode*; Journal of Applied Physics; 89 (1), (2001), 420
- [54] Baldo, M. A., Lamansky, S., Burrows, P. E., Thompson, M. E. und Forrest, S. R.; *Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence*; Applied Physics Letters; 75 (1), (1999), 4
- [55] Cleave, V., Yahiolu, G., Barny, P. L., Friend, R. H. und Tessler, N.; *Harvesting Singlet and Triplet Energy in Polymer LEDs*; Advanced Materials; 11 (4), (1999), 285
- [56] Saxena, K., Jain, V. und Mehta, D. S.; *A review on the light extraction techniques in organic electroluminescent devices*; Optical Materials; 32 (1), (2009), 221
- [57] Flämmich, M., Gather, M. C., Danz, N., Michaelis, D., Bräuer, A. H., Meerholz, K. und Tünnermann, A.; *Orientation of emissive dipoles in OLEDs: Quantitative in situ analysis*; Organic Electronics; 11 (6), (2010), 1039

-
- [58] Flämmich, M., Frischeisen, J., Setz, D. S., Michaelis, D., Krummacher, B. C., Schmidt, T. D., Brütting, W. und Danz, N.; *Oriented phosphorescent emitters boost OLED efficiency*; Organic Electronics; 12 (10), (2011), 1663
- [59] Mark, P. und Helfrich, W.; *Space-Charge-Limited Currents in Organic Crystals*; Journal of Applied Physics; 33 (1), (1962), 205
- [60] Schwörer, M. und Wolf, H. C.; *Organische Molekulare Festkörper*; Wiley-VCH (2005)
- [61] Peumans, P. und Forrest, S. R.; *Separation of geminate charge-pairs at donor-acceptor interfaces in disordered solids*; Chemical Physics Letters; 398 (1-3), (2004), 27
- [62] Schottky, W.; *Zur Halbleitertheorie der Sperrschicht- und Spitzengleichrichter*; Zeitschrift für Physik; 113 (5), (1939), 367
- [63] Anderson, R. L.; *Germanium-Gallium Arsenide Heterojunctions [Letter to the Editor]*; IBM Journal of Research and Development; 4 (3), (1960), 283
- [64] Schlaf, R., Lang, O., Pettenkofer, C. und Jaegermann, W.; *Band lineup of layered semiconductor heterointerfaces prepared by van der Waals epitaxy: Charge transfer correction term for the electron affinity rule*; Journal of Applied Physics; 85 (5), (1999), 2732
- [65] Sugiyama, K., Ishii, H., Ouchi, Y. und Seki, K.; *Dependence of indium-tin-oxide work function on surface cleaning method as studied by ultraviolet and x-ray photoemission spectroscopies*; Journal of Applied Physics; 87 (1), (2000), 295
- [66] Briggs, D.; *Surface Analysis of Polymers by XPS and static SIMS*; Cambridge University Press, Cambridge (1998)
- [67] Burrows, P. E. und Forrest, S. R.; *Electroluminescence from trap-limited current transport in vacuum deposited organic light emitting devices*; Applied Physics Letters; 64 (17), (1994), 2285
- [68] Aziz, H., Popovic, Z., Xie, S., Hor, A.-M., Hu, N.-X., Tripp, C. und Xu, G.; *Humidity-induced crystallization of tris (8-hydroxyquinoline) aluminum layers in organic light-emitting devices*; Applied Physics Letters; 72 (7), (1998), 756
- [69] Tanuma, S., Powell, C. J. und Penn, D. R.; *Calculations of electron inelastic mean free paths for 31 materials*; Surface and Interface Analysis; 11 (11), (1988), 577
- [70] Klein, A., Mayer, T., Thissen, A. und Jaegermann, W.; *Photoelectron Spectroscopy in Materials Science and Physical Chemistry*; Bunsen Magazin; 4, (2008), 124
- [71] Yeh, J. und Lindau, I.; *Atomic subshell photoionization cross sections and asymmetry parameters: $1 \leq Z \leq 103$* ; Atomic Data and Nuclear Data Tables; 32 (1), (1985), 1
- [72] Opitz, A., Frisch, J., Schlesinger, R., Wilke, A. und Koch, N.; *Energy level alignment at interfaces in organic photovoltaic devices*; Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena; 190, Part A, (2013), 12 ; spectroscopy of Energy Materials
- [73] Koch, N., Pop, D., Weber, R., Böwering, N., Winter, B., Wick, M., Leising, G., Hertel, I. und Braun, W.; *Radiation induced degradation and surface charging of organic thin films in ultraviolet photoemission spectroscopy*; Thin Solid Films; 391 (1), (2001), 81

- [74] Koch, N., Dürr, A., Ghijsen, J., Johnson, R., Pireaux, J.-J., Schwartz, J., Schreiber, F., Dosch, H. und Kahn, A.; *Optically induced electron transfer from conjugated organic molecules to charged metal clusters*; Thin Solid Films; 441 (1-2), (2003), 145
- [75] Roschwege GmbH; *Datasheet, High Efficacy UV LED Emitter, 365 nm/11 W* (2012)
- [76] VAB Produktkatalog 2015/2016 (2015)
- [77] Jaegermann, W.; *Modern Aspects of Electrochemistry*; Kapitel 1: The semiconductor/electrolyte interface: A surface science approach, 1–185; Plenum Press (1996)
- [78] Glaser, T.; *Infrarotspektroskopische Untersuchung der p-Dotierung organischer Halbleiter mit Übergangsmetalloxiden*; Dissertation; Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg (2013)
- [79] Beck, S.; *Untersuchung des Ladungstransfers in organischen Halbleitern mit in-situ Infrarotspektroskopie*; Dissertation; Universität Heidelberg (2014)
- [80] Kwon, J. H. und Lee, J. Y.; *High efficiency and long lifetime in organic light-emitting diodes using bilayer electron injection structure*; Synthetic Metals; 159 (13), (2009), 1292
- [81] Böhm, E., Pflumm, C., Voges, F., Flämmich, M., Heil, H., Büsing, A., Parham, A., Fortte, R. und Mujica, T.; *Novel transport materials for high performance OLEDs*; Proceedings of the 16th international display workshops; 80871
- [82] Chu, T.-Y. und Song, O.-K.; *Thickness dependence of the trap states in organic thin film of N,N-bis(naphthalen-1-yl)-N,N-bis(phenyl) benzidine*; Applied Physics Letters; 91 (7), 073508
- [83] Van Slyke, S. A., Chen, C. H. und Tang, C. W.; *Organic electroluminescent devices with improved stability*; Applied Physics Letters; 69 (15), (1996), 2160
- [84] Naka, S., Okada, H., Onnagawa, H., Yamaguchi, Y. und Tsutsui, T.; *Carrier transport properties of organic materials for EL device operation*; Synthetic Metals; 111-112, (2000), 331
- [85] Wang, H., Klubek, K. P. und Tang, C. W.; *Current efficiency in organic light-emitting diodes with a hole-injection layer*; Applied Physics Letters; 93 (9), 093306
- [86] Tse, S. C., Kwok, K. C. und So, S. K.; *Electron transport in naphthylamine-based organic compounds*; Applied Physics Letters; 89 (26), 262102
- [87] Rajagopal, A., Wu, C. I. und Kahn, A.; *Energy level offset at organic semiconductor heterojunctions*; Journal of Applied Physics; 83 (5), (1998), 2649
- [88] Rand, B. P., Burk, D. P. und Forrest, S. R.; *Offset energies at organic semiconductor heterojunctions and their influence on the open-circuit voltage of thin-film solar cells*; Physical Review B; 75, (2007), 115327
- [89] Lee, S. T., Wang, Y. M., Hou, X. Y. und Tang, C. W.; *Interfacial electronic structures in an organic light-emitting diode*; Applied Physics Letters; 74 (5), (1999), 670
- [90] Lu, B., Zhang, H. J., Li, H. Y., Bao, S. N., He, P. und Hao, T. L.; *Photoemission study of an N,N'-diphenyl-N,N'-bis(1,1'-biphenyl)-4'-diamine overlayer on Ag(111)*;

Physical Review B; 68, (2003), 125410

- [91] Zhang, R. Q., Lee, C. S. und Lee, S. T.; *Theory of the charge-transport properties of naphthyl diamine used in organic light-emitting devices*; Applied Physics Letters; 75 (16), (1999), 2418
- [92] Palilis, L. C., Maekinen, A. J., Uchida, M. und Kafafi, Z. H.; *Highly efficient molecular organic light-emitting diodes based on exciplex emission*; Applied Physics Letters; 82 (14), (2003), 2209
- [93] Braun, S., Osikowicz, W., Wang, Y. und Salaneck, W. R.; *Energy level alignment regimes at hybrid organic-organic and inorganic-organic interfaces*; Organic Electronics; 8 (1), (2007), 14
- [94] Jasieniak, J., Califano, M. und Watkins, S. E.; *Size-Dependent Valence and Conduction Band-Edge Energies of Semiconductor Nanocrystals*; ACS Nano; 5 (7), (2011), 5888; pMID: 21662980
- [95] *Produktbeschreibung: Photoelectron Spectrometer in Air, Surface Analyzer, Model AC-3, Riken Keiki* (2013)
- [96] Yamashita, D., Nakajima, Y., A., I. und Uda, M.; *Photoelectron spectrometer equipped with open counter for electronic structures of organic materials*; Journal of Surface Analysis; 14, (2008), 433
- [97] Honda, M., Kanai, K., Komatsu, K., Ouchi, Y., Ishii, H. und Seki, K.; *Atmospheric effect of air, N₂, O₂, and water vapor on the ionization energy of titanyl phthalocyanine thin film studied by photoemission yield spectroscopy*; Journal of Applied Physics; 102 (10), 103704
- [98] Koch, N., Salzmann, I., Johnson, R., Pflaum, J., Friedlein, R. und Rabe, J.; *Molecular orientation dependent energy levels at interfaces with pentacene and pentacene-quinone*; Organic Electronics; 7 (6), (2006), 537
- [99] Duhm, S., Heimel, G., Salzmann, I., Glowatzki, H., Johnson, R. L., Vollmer, A., Rabe, J. P. und Koch, N.; *Orientation-dependent ionization energies and interface dipoles in ordered molecular assemblies*; Nature Materials; 7 (4), (2008), 326
- [100] Chen, W., Huang, H., Chen, S., Huang, Y. L., Gao, X. Y. und Wee, A. T. S.; *Molecular Orientation-Dependent Ionization Potential of Organic Thin Films*; Chemistry of Materials; 20 (22), (2008), 7017
- [101] Pasquarelli, R. M., Ginley, D. S. und O'Hayre, R.; *Solution processing of transparent conductors: from flask to film*; Chem. Soc. Rev.; 40, (2011), 5406
- [102] Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H. P., Izmaylov, A. F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J. L., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., J. A. Montgomery, J., Peralta, J. E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J. J., Brothers, E., Kudin, K. N., Staroverov, V. N., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J. C., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Cossi, M., Rega, N., Millam, J. M., Klene, M., Knox, J. E., Cross, J. B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R.,

- Stratmann, R. E., Yazyev, O., Austin, A. J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J. W., Martin, R. L., Morokuma, K., Zakrzewski, V. G., G. A. Voth, P. S., Dannenberg, J. J., Dapprich, S., Daniels, A. D., Farkas, ., Foresman, J. B., Ortiz, J. V., Cioslowski, J. und Fox, D. J.; *Gaussian 09, Revision D.01*; Technischer Bericht; Gaussian, Inc., Wallingford CT (2009)
- [103] Becke, A. D.; *Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange*; Journal of Chemical Physics; 98, (1993), 5648
- [104] Perdew, J. P.; *Electronic Structure of Solids '91*; Akademie Verlag, Berlin (1991)
- [105] Ditchfield, R., Hehre, W. J. und Pople, J. A.; *Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. IX. An Extended Gaussian-Type Basis for Molecular-Orbital Studies of Organic Molecules*; The Journal of Chemical Physics; 54 (2), (1971), 724
- [106] Scott, A. P. und Radom*, L.; *Harmonic Vibrational Frequencies: An Evaluation of Hartree-Fock, Moller-Plesset, Quadratic Configuration Interaction, Density Functional Theory, and Semiempirical Scale Factors*; The Journal of Physical Chemistry; 100 (41), (1996), 16502
- [107] Halls, M. D., Tripp, C. P. und Bernhard Schlegel, H.; *Structure and infrared (IR) assignments for the OLED material: N,N'-diphenyl-N,N'-bis(1-naphthyl)-1,1'-biphenyl-4,4''-diamine (NPB)*; Phys. Chem. Chem. Phys.; 3, (2001), 2131
- [108] Zimmermann, J.; *Eine infrarotspektroskopische Studie an organischen Materialien bezüglich molekularer Orientierung und dem Nachweis chemischer Reaktionen*; Diplomarbeit; Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg (2014)
- [109] Weigel, C. S., Kowalsky, W. und Saive, R.; *Direct observation of the potential distribution within organic light emitting diodes under operation*; physica status solidi (RRL) Rapid Research Letters; 9 (8), (2015), 475
- [110] Scherer, M., Saive, R., Daume, D., Kröger, M. und Kowalsky, W.; *Sample preparation for scanning Kelvin probe microscopy studies on cross sections of organic solar cells*; AIP Advances; 3 (9), 092134
- [111] Saive, R., Müller, C., Schinke, J., Lovrincic, R. und Kowalsky, W.; *Understanding S-shaped current-voltage characteristics of organic solar cells: Direct measurement of potential distributions by scanning Kelvin probe*; Applied Physics Letters; 103 (24), 243303
- [112] Neumann, F., Genenko, Y. A., Melzer, C., Yampolskii, S. V. und von Seggern, H.; *Self-consistent analytical solution of a problem of charge-carrier injection at a conductor/insulator interface*; Physical Review B; 75, (2007), 205322
- [113] Saive, R., Mueller, L., Mankel, E., Kowalsky, W. und Kroeger, M.; *Doping of TIPS-pentacene via Focused Ion Beam (FIB) exposure*; Organic Electronics; 14 (6), (2013), 1570
- [114] Tutis, E., Berner, D. und Zuppiroli, L.; *Internal electric field and charge distribution in multilayer organic light-emitting diodes*; Journal of Applied Physics; 93 (8), (2003), 4594

-
- [115] Chen, J. und Ma, D.; *Investigation of charge-carrier injection characteristics in NPB/Alq₃ heterojunction devices*; Chemical Physics; 325 (2-3), (2006), 225
- [116] Shi, S. und Ma, D.; *Investigation on internal electric field distribution of organic light-emitting diodes (OLEDs) with Eu2O3 buffer layer*; physica status solidi (a); 206 (11), (2009), 2641
- [117] Besbes, S., Ltaief, A., Reybier, K., Ponsonnet, L., Jaffrezic, N., Davenas, J. und Ouada, H. B.; *Injection modifications by ITO functionalization with a self-assembled monolayer in OLEDs*; Synthetic Metals; 138 (1-2), (2003), 197 ; organic Materials for Device Applications. Proceedings of Symposium F, E-MRS Spring Meeting 2002, June 18-21, 2002, Strasbourg, France
- [118] Frenkel, J.; *On Pre-Breakdown Phenomena in Insulators and Electronic Semiconductors*; Phys. Rev.; 54, (1938), 647
- [119] Poole, H.; *VIII. On the dielectric constant and electrical conductivity of mica in intense fields*; Philosophical Magazine Series 6; 32 (187), (1916), 112
- [120] Dunlap, D. H., Parris, P. E. und Kenkre, V. M.; *Charge-Dipole Model for the Universal Field Dependence of Mobilities in Molecularly Doped Polymers*; Physical Review Letters; 77, (1996), 542
- [121] Ottinger, O. M., Melzer, C. und von Seggern, H.; *Pitfalls in Kelvin probe measurements*; Journal of Applied Physics; 106 (2), 023704
- [122] Tress, W., Leo, K. und Riede, M.; *Optimum mobility, contact properties, and open-circuit voltage of organic solar cells: A drift-diffusion simulation study*; Physical Review B; 85, (2012), 155201
- [123] Widmer, J., Fischer, J., Tress, W., Leo, K. und Riede, M.; *Electric potential mapping by thickness variation: A new method for model-free mobility determination in organic semiconductor thin films*; Organic Electronics; 14 (12), (2013), 3460
- [124] Knapp, E., Häusermann, R., Schwarzenbach, H. U. und Ruhstaller, B.; *Numerical simulation of charge transport in disordered organic semiconductor devices*; Journal of Applied Physics; 108 (5), 054504
- [125] Chu, T.-Y. und Song, O.-K.; *Hole mobility of N,N'-bis(naphthalen-1-yl)-N,N'-bis(phenyl) benzidine investigated by using space-charge-limited currents*; Applied Physics Letters; 90 (20), 203512
- [126] Deng, Z., Lee, S., Webb, D., Chan, Y. und Gambling, W.; *Carrier transport in thin films of organic electroluminescent materials*; Synthetic Metals; 107 (2), (1999), 107
- [127] Tang, C., Xu, H., Wang, X.-L., Liu, W., Liu, R.-L., Rong, Z., Fan, Q.-L. und Huang, W.; *Study of carrier mobility of N,N'-diphenyl-N,N'-bis(1,1'-biphenyl)-4'-diamine (NPB) by transmission line model of impedance spectroscopy*; Thin Solid Films; 542, (2013), 281
- [128] Hill, I., Milliron, D., Schwartz, J. und Kahn, A.; *Organic semiconductor interfaces: electronic structure and transport properties*; Applied Surface Science; 166, (2000), 354

-
- [129] Braun, S., Salaneck, W. R. und Fahlman, M.; *Energy-Level Alignment at Organic/Metal and Organic/Organic Interfaces*; Advanced Materials; 21 (14-15), (2009), 1450
- [130] Olthof, S., Meerheim, R., Schober, M. und Leo, K.; *Energy level alignment at the interfaces in a multilayer organic light-emitting diode structure*; Physical Review B; 79, (2009), 245308
- [131] Brütting, W., Berleb, S. und Mückl, A. G.; *Device physics of organic light-emitting diodes based on molecular materials*; Organic Electronics; 2 (1), (2001), 1
- [132] Brütting, W., Riel, H., Beierlein, T. und Riess, W.; *Influence of trapped and interfacial charges in organic multilayer light-emitting devices*; Journal of Applied Physics; 89 (3), (2001), 1704
- [133] Ito, E., Washizu, Y., Hayashi, N., Ishii, H., Matsuie, N., Tsuboi, K., Ouchi, Y., Harima, Y., Yamashita, K. und Seki, K.; *Spontaneous buildup of giant surface potential by vacuum deposition of Alq₃ and its removal by visible light irradiation*; Journal of Applied Physics; 92 (12), (2002), 7306
- [134] Shirley, D. A.; *High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold*; Physical Review B; 5, (1972), 4709
- [135] Ishii, H., Hayashi, N., Ito, E., Washizu, Y., Sugi, K., Kimura, Y., Niwano, M., Ouchi, Y. und Seki, K.; *Kelvin probe study of band bending at organic semiconductor/metal interfaces: examination of Fermi level alignment*; physica status solidi (a); 201 (6), (2004), 1075
- [136] Mankel, E., Hein, C., Kühn, M. und Mayer, T.; *Electric potential distributions in space charge regions of molecular organic adsorbates using a simplified distributed states model*; physica status solidi (a); 211 (9), (2014), 2040
- [137] Kühn, M.; *Korrelation morphologischer und elektronischer Eigenschaften von dotierten organischen Halbleitersystemen*; Diplomarbeit; Technische Universität Darmstadt (2012)

Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge

Veröffentlichungen

Mankel, E., Hein, C., Kühn, M., Mayer, T.; *Electric potential distributions in space charge regions of molecular organic adsorbates using a simplified distributed states model*; physica status solidi (a); 211 (9), (2014), 2040

Kühn, M., Mankel, E., Köhn, A., Mayer, T., Jaegermann, W.; *Doping mechanism of MoO₃ in 4,4'-Bis(N-carbazolyl)-1,1'-biphenyl: A photoelectron spectroscopic study*; physica status solidi (b); (2016); DOI: 10.1002/pssb.201600144

Kühn, M., Pflumm, C., Jaegermann, W., Mankel, E.; *Detailed evaluation of in-operando potentials in OLED devices: A combined experimental and drift-diffusion study*; Organic Electronics; 37, (2016), 336

Kühn, M., Pflumm, C., Jaegermann, W., Mankel, E.; *Band alignment in organic light emitting diodes - on the track of thickness dependent onset voltage shifts*; Organic Electronics; 41, (2017), 79

Konferenzbeiträge

DPG-Frühjahrstagung 2013 (Regensburg): *Correlation of morphology and electronic properties of MoO₃ doped CBP-layers III: XPS and UPS study* - Vortrag

DPG-Frühjahrstagung 2014 (Dresden): *Correlation of electric properties and interface band alignment in organic light emitting diodes* - Vortrag

MRS-Spring-Meeting 2014 (San Francisco): *Photoelectronspectroscopic study of the doping behavior of MoO₃ in CBP correlating electronic and morphological properties* - Vortrag

Hengstenberger Symposium 2014 (Heidelberg): *Doping behavior of MoO₃ in CBP - a photoelectron spectroscopic study correlating electronic and morphological properties* - Poster

DPG-Frühjahrstagung 2015 (Berlin): *Understanding thickness dependent onset voltage shifts in OLED IV characteristics I: Internal electric field distribution* - Vortrag

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich während meiner Promotion begleitet und unterstützt haben und somit zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Mein besonderer Dank gilt...

Prof. Wolfram Jaegermann für die Möglichkeit meine Dissertation in der Arbeitsgruppe Oberflächenforschung am InnovationLab in Heidelberg anfertigen zu können. Ich möchte mich für das mir entgegengebrachte Vertrauen, die wertvollen Diskussionen und die Freiräume bei der wissenschaftlichen Bearbeitung der Fragestellung bedanken,

Prof. Wolfgang Ensinger für die bereitwillige Übernahme des Zweitgutachtens,

Dr. Eric Mankel für die ausgezeichnete Betreuung meiner Arbeit. Vielen Dank für die unzähligen wissenschaftlichen Diskussionen meiner Ergebnisse und deiner Simulationen, deiner Hilfe, wenn PC oder Photoemissionsanlage nicht so wollten wie ich, und die tollen Wanderungen in La Clusaz. Danke auch für das aufmerksame Korrekturlesen dieser Arbeit,

Dr. Christof Pflumm für die hervorragende Industriekooperation mit Merck. Danke für die wunderbare Betreuung während meiner Zeit bei Merck und darüberhinaus, die Bereitstellung der Materialien sowie der hole-only Bauteile und dein offenes Ohr, wenn ich etwas brauchte oder wissen wollte. An dieser Stelle möchte ich mich auch bei Christofs Laborantenteam für die gute Einarbeitung in die OLED-Prozessierung und den Bau der hole-only-Bauteile bedanken,

Dr. Frank Voges, Dr. Philipp Harbach und Dr. Thomas Mayer für die vielen Meetings mit sehr produktiven Diskussionen. Philipp danke ich auch für die Durchführung der DFT-Rechnungen,

Dr. Tobias Glaser für die Durchführung, Auswertung und Diskussion der IR-Messungen. An dieser Stelle möchte ich mich bei Dr. Sebastian Beck für Diskussionen über IR-Spektroskopie bedanken,

Frank Löffler für seine tatkräftige Unterstützung während seines Advanced Research Labs, dem IL-Analytik-Team und der Oberflächenforschungsgruppe für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die große Hilfsbereitschaft,

Stefan Altenschmidt für die wertvollen Rückmeldungen beim Lesen der Arbeit,

meinen Eltern, ohne deren Unterstützung und Glaube an mich ich nicht bis an diese Stelle gekommen wäre. Danke, dass ihr immer für mich da seid. Vielen Dank für das Korrekturlesen.

Erik, dass es dich in meinem Leben gibt. Danke für die schönen gemeinsamen Momente.

Lebenslauf

Maybritt Kühn

Persönliche Daten

Geburtsdatum 31.08.1987
Geburtsort Heppenheim

Schulbildung

08.1994-07.1998 Schillerschule, Bürstadt (Grundschule)
08.1998-06.2007 Liebfrauenschule, Bensheim (Gymnasium)
Abschlussnote: 1,0

Hochschulbildung

10.2007-11.2012 Technische Universität Darmstadt
Studiengang: Materialwissenschaft
Abschluss: Diplom-Ingenieur (Note: 1,06)
05.2012-11.2012 Diplomarbeit Materialwissenschaft
Technische Universität Darmstadt
Thema der Diplomarbeit: „Korrelation morphologischer und elektro-
nischer Eigenschaften von dotierten organischen Halbleiterschich-
ten“ (Note: 1,0)
02.2013-heute Promotion
Technische Universität Darmstadt - Materialwissenschaft
Projektpartner: Merck KGaA
Forschungsstandort: InnovationLab GmbH, Heidelberg

Beruflicher Werdegang

10.2008-01.2013 studentische Hilfskraft, Technische Universität Darmstadt, Fachbe-
reich Materialwissenschaften, Fachgebiet Oberflächenforschung,
09.2011-12.2011 Praktikum bei der Merck KGaA, Darmstadt
Abteilung OLED Physics
02.2013-heute wissenschaftliche Mitarbeiterin, Technische Universität Darmstadt,
Fachbereich Materialwissenschaften, Fachgebiet Oberflächenforschung